

Beiträge zur Entwicklung neuer physikalisch-chemischer Messinstrumente.

Eine Quarzmikrowaage nach der neuen Methode der
schnellen Impedanzauswertung kombiniert mit einem
hochpräzisen Potentiostat/Galvanostat und einem
Präzisionsthermometer.

Grundlagen, vernetzte Messtechnik und Anwendungen in
Elektrochemie und Thermodynamik.

Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV
Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

Franz Wudy
Regensburg 2009

Promotionsgesuch eingereicht:	1. 7. 2009
Tag des Collogs:	5. 8. 2009
Anleitung der Arbeit durch:	Prof. Dr. H. J. Gores
Promotionsausschuss:	Prof. Dr. Dr. h.c. J. Barthel Prof. Dr. H. J. Gores Prof. Dr. G. Schmeer Prof. Dr. J. Wegener

Vorwort

Die vorliegende Dissertationsschrift entstand in der Zeit zwischen Oktober 2006 und März 2009 am Lehrstuhl für theoretische und physikalische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät IV, Chemie und Pharmazie, der Universität Regensburg.

Die Arbeiten zur Dissertation wurden im Anschluss an das Chemiestudium mit Abschluss zum Diplomchemiker begonnen. Das teil-reformierte Studium erhielt durch freie Wahl der Studieninhalte im Hauptstudium eine besondere Gewichtung auf die Physikalische Chemie (Hauptfach), auf die Analytische Chemie (erstes Nebenfach) und auf die naturwissenschaftliche Informatik (zweites Nebenfach). Die vorliegende Arbeit ist vom vermittelten Wissen dieser drei Disziplinen in ihrer Gesamtheit stark geprägt.

Meinem Doktorvater Prof. Heiner J. Gores danke ich für die aufopferungsvolle Betreuung während dieser Zeit, für das freundschaftliche und vertrauensvolle Verhältnis und für seinen unermüdlichen Einsatz für die Arbeitsgruppe.

Herrn Prof. Georg Schmeer danke ich für viele sachkundige Ratschläge, regen Wissensaustausch und für die Unterstützung, die zum Gelingen der Arbeit sehr viel beigetragen hat.

Besonderer Dank gebührt meinem langjährigen Laborkollegen und guten Freund Herrn Dr. Michael Multerer. Ohne seinen steten Einsatz und seine unerschütterliche Geduld wären viele unserer gemeinsamen Projekte, gerade im Hinblick auf die Geräte- und Methodenentwicklung, nicht in dieser Form möglich gewesen.

Meinen Arbeitsgruppenkollegen Marius Amereller, Dr. Hartmut Bruglachner, Robert Hartl, Dr. Tobias Herzig, Dr. Steffen Jordan, Dr. Johannes Lodermeier, Dominik Moosbauer, Dr. Christian Schreiner, Dr. Hans-Georg Schweiger, Tobias Simbeck, Christoph Stock, Dr. Stefan Thomaier, Dr. Philipp Wachter, Barbara Widera, Dr. Markus Zistler und Sandra Zugmann gilt mein Dank für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und für ihre Hilfsbereitschaft, ebenso wie den Mitarbeitern des Lehrstuhls Prof. Kunz, Dr. Rainer Müller und Dr.

Edith Schnell. Letztere führte dankenswerterweise viele Messungen mit dem Atomkraftmikroskop für mich durch.

Für die Mitarbeit an den Projekten danke ich den Praktikanten und Forschungspraktikanten, Robert Hartl für die Untersuchungen mit dem elektrochemischen Messsystem, Katrin Uhlmann und Magdalena Waldhier für die Unterstützung bei den Messungen mit der Quarzmikrowaage, Marius Amereller für die Aufnahmen von Quarzimpedanzverläufen, Christoph Stock und Dominik Moosbauer für viele Zeichnungen und grundlegende Messungen an Versuchsaufbauten, Tanja Schedlbauer für geduldige Untersuchungen, unter anderem an der rotierenden Scheibenelektrode und Gottfried Zuppan und Peter Hauner für die Vermessung der Phasendiagramme.

Den Mitarbeitern der elektronischen und mechanischen Werkstätten sei gedankt für die gute und hilfsbereite Zusammenarbeit. Besonderer Dank gebührt hier Herrn Johann Birner für unzählige elektrische Aufbauten und Spezialanfertigungen.

Für die Hilfestellungen bei der CE-Zertifizierung der Prototypen möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Seiler von der Fachhochschule Regensburg und Herrn Prof. Dr.-Ing. Parthier der Fachhochschule Mittweida danken. Ohne ihre instrumentelle Ausstattung und die wertvollen Ratschläge wäre das Zertifizierungsverfahren nicht in dieser Schnelle durchzuführen gewesen.

Dr. Harald Schnell und Prof. Stefan Kreitmeier, Mitarbeiter der Forschungs- und Technologietransferstelle der Universität Regensburg (FUTUR), sei für die Unterstützung bei den Patentanmeldungen und bei der Fördermitteleinwerbung gedankt.

Herrn Dr. Michael Schramm, Patentanwalt in der Kanzlei Bettinger - Schneider - Schramm, danke ich für seinen unermüdlichen Einsatz im Kampf gegen die bürokratischen Hürden des europäischen Patentamts und der Bayerischen Patentallianz. Ohne ihn wäre die schnelle Etablierung des Doppelpatents nicht möglich gewesen.

Der Firma C3 Prozess- und Analystechnik GmbH (München), vertreten durch Herrn Henry Taubmann und Herrn Dr. Dirk Bublitz, sei für wertvolle Zusammenarbeit bei der weltweiten Vermarktung der Quarzmikrowaage und der Finanzierung des Patents gedankt.

Der Firma Infineon (Regensburg), vertreten durch Herrn Edmund Riedl, danke ich für die Finanzierung meiner Arbeitsstelle während eines Großteils meiner Arbeit.

Für die Finanzierung meiner Stelle während der letzten Monate danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).

Inhaltsverzeichnis

Symbole, Akronyme und Abkürzungen	11
1 Einleitung und Motivation	19
2 Elektrochemische Quarzmikrowaage	23
2.1 Schnelle, die Impedanz scannende QCM	23
2.1.1 Theorie	23
2.1.1.1 Der piezoelektrische Effekt	23
2.1.1.2 Der inverse piezoelektrische Effekt	24
2.1.1.3 Stehende Welle	27
2.1.1.4 Elektrisches und mechanisches Ersatzschaltbild	28
2.1.1.5 Sensorprinzip nach Sauerbrey	30
2.1.1.6 Sensorprinzip nach Kanazawa und Gordon	32
2.1.1.7 Modellierung des elektrischen Quarzverhaltens	33
2.1.1.8 Modellierung des Dämpfungsfaktors R	35
2.1.1.9 Deutung der Größen für das reale System	38
2.1.1.10 Qualität der Oszillation	39
2.1.2 Konventionelle Messtechnik	41
2.1.2.1 Die Impedanzanalyse	41
2.1.2.2 Oszillatorschaltung	42
2.1.2.3 Die dissipative Methode	46
2.1.3 Neu: Die schnelle Impedanzanalyse	48
2.1.3.1 Hardware	49
2.1.3.2 Hardwarenahe Software	65
2.1.3.3 Bediensoftware	67
2.1.3.4 Weitere Funktionen der Software	76
2.1.4 Messzelle	77
2.1.5 Rauschmessungen	81
2.1.6 Parameter	82
2.1.7 Rolle der Longitudinalentfaltung	83
2.2 Präzises elektrochemisches Messsystem zur Kopplung mit der QCM	89
2.2.1 Theorie	89
2.2.1.1 Grundsaltungen	89
2.2.1.2 Der Potentiostat	93
2.2.1.3 Der Galvanostat	95
2.2.2 CubePOT	96
2.2.2.1 Gesamtaufbau des CubePOTs	96
2.2.2.2 Endstufen mit MOSFET-Transistoren	100
2.2.2.3 Ultrasoft Cell-Switch	106

2.2.2.4	Gerät	108
2.2.3	Software	108
2.2.4	Kalibrierung	110
2.2.4.1	Kalibrierzelle	110
2.2.4.2	Kalibriervorgang	111
2.2.5	Testmessung: CV an Hexacyanoferrat	113
2.2.6	Geräte-Parameter	119
2.3	Hochauflösendes Digitalthermometer zur Verwendung mit der EQCM	121
2.3.1	Temperaturfühler	122
2.3.2	Technischer Aufbau	122
2.3.3	Rauschverhalten	126
2.3.4	Übertragungsfunktion	127
2.3.5	Auflösung	129
2.3.6	Absolute Genauigkeit	130
2.3.7	Software	134
2.3.8	Phasendiagramme binärer Mischungen von Biphenyl, Naphthalen und Benzophenon	135
3	Untersuchungen mittels EQCM zum Abscheideverhalten von Kupfer	141
3.1	Experimentelles Vorgehen	141
3.2	Ergebnisse	144
3.3	Der Einfluss von Chlorid auf das Abscheideverhalten von Kupfer	147
3.3.1	Chemisches System	147
3.3.2	Ergebnisse	148
4	Das Abscheideverhalten von Poly(anilin): Korrosionsschutz von Metallen	157
4.1	EQCM: Polymerisation	162
4.2	Experimentelles	163
4.2.1	Instrumenteller Aufbau	163
4.2.2	Substanzen	163
4.2.3	Präparation	164
4.2.4	Ergebnisse	164
5	Verwendete Software	169
6	Zusammenfassung oder "Was ist neu in dieser Arbeit?"	171
7	Ausblick	177
7.1	Zukünftige Anwendungen der Quarzmikrowaage	177
7.2	Zukünftige Anwendungen des CubePOTs	178
7.3	Zukünftige Anwendungen des Thermometers	178
8	Liste der Veröffentlichungen, Vorträge und Poster	181
	Literaturverzeichnis	185

A	Anhang - weitere Oszillatorschaltungen	203
A.1	Colpitts-Oszillator nach Dunham	203
A.2	Oszillator nach Rösler	204
A.3	Oszillator der Firma Maxtek	205
B	Anhang - PostgreSQL-Datenbank	207
C	Anhang - Zertifizierung QCM	213
C.1	Emissionsprüfungen	213
C.2	Immunitätsprüfungen	215
D	Konformitätserklärung	217
E	Anhang - Analysen und Daten der Phasendiagramme	219
E.1	NMR	219
E.2	GC/MS	222
E.3	Tabellarische Daten der Phasendiagramme	226

Symbole, Akronyme und Abkürzungen

A	in m^2 . Oberfläche.
C	in F. Elektrische Kapazität.
C_0	in F. Blindkapazität, statische Kapazität.
C_f	in kg Hz^{-1} . Reduzierter Kalibrierparameter nach der Sauerbrey-Theorie.
D_O	in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Oxidativer Diffusionskoeffizient.
D_R	in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Reduktiver Diffusionskoeffizient.
F	in N. Kraft.
H	in V V^{-1} . Übertragungsfunktion oder Verstärkungsfaktor.
L	in H. Induktivität.
Q	in C. Ladungsmenge.
Q_E	Qualitätsfaktor, energiebezogen.
$Q_{\Delta\nu}$	Qualitätsfaktor, bestimmt aus der Divergenz zwischen ν_p und ν_s bezogen auf ν_s .
Q_{hw}	Qualitätsfaktor, halbwertsbreitenbezogen.
Q_t	Qualitätsfaktor, zeitbezogen.
R	in Ω . Widerstand.
R_Q	in Ω . Realteil der Impedanz des Quarzes.
R_T	in Ω . Temperaturabhängiger Widerstand.
R_{prz}	in Ω . Präzisionswiderstand.
T	in K. Temperatur.
T_{ref}	in K. Referenztemperatur, durch ein Referenzthermometer bestimmt.
ϑ	in $^{\circ}\text{C}$. Temperatur.
ΔT	in K oder $^{\circ}\text{C}$. Temperaturänderung oder Temperatureauflösung.
$\vartheta_{l \rightarrow s}$	in $^{\circ}\text{C}$. Erstarrungstemperatur einer Schmelze.
ϑ_e	in $^{\circ}\text{C}$. Temperatur am Eutektikum, eutektische Temperatur.

U	in V. Elektrische Potentialdifferenz = Spannung.
U_a	in V. Ausgangsspannung.
U_e	in V. Eingangsspannung.
U_{ref}	in V. Sehr genau bekannte und stabile Referenzspannung.
V	in m ³ . Volumen.
X_Q	in Ω . Imaginärteil der Impedanz des Quarzes.
Z	in Ω . Allgemeiner komplexer Widerstand, die Impedanz.
Z_Q	in Ω . Die Impedanz Z des Quarzes.
$ Z_Q $	in Ω . Der Betrag der Impedanz des Quarzes.
Z_{mot}	in Ω . Impedanz der Gesamtheit der Komponenten des BVD-Ersatzschaltbildes des Bewegungssastes.
Z_{st}	in Ω . Statische Impedanz.
c	in mol L ⁻¹ (M). Molarität, Stoffmenge n in einem Volumen V einer Lösung.
d	in m. Durchmesser.
δ_Q	in m. Dicke des Quarzplättchens, einschließlich auf dem Quarz aufgebrachtter Elektroden.
$\Delta\nu_s$	in Hz. Änderung der Serienresonanzfrequenz ν_s .
$\Delta\nu_{s,end}$	in Hz. Änderung der Serienresonanzfrequenz ν_s zum Ende eines Zyklus im CV .
$\Delta\nu_{s,max}$	in Hz. Maximale Änderung der Serienresonanzfrequenz ν_s .
η_L	in N s m ⁻² . Dynamische Viskosität.
f	in Hz. Frequenz.
f_0	in Hz. Grundresonanzfrequenz eines Quarzkristalls. Der Sensor ist folglich nicht mit einer Masse beladen.
h	in m. Höhe.
j	in mA m ⁻² . Stromdichte.
k	in N m ⁻¹ . Federkonstante.
λ	in m. Wellenlänge.
λ_c	in m. Wellenlänge der Kompressionalwelle.

m	in kg. Masse.
n	in mol kg ⁻¹ . Molonität, Stoffmenge n in der Masse m der Elektrolytzubereitung.
μ_Q	in N m ⁻² . Schermodul von Quarz.
n	in mol. Stoffmenge.
ν_p	in Hz. Parallelresonanzfrequenz, ermittelt aus den Daten der Methodik der FIS-QCM am Maximum der gewonnenen Kurve.
ν_s	in Hz. Serienresonanzfrequenz, ermittelt aus den Daten der Methodik der FIS-QCM am Minimum der gewonnenen Kurve.
φ	in °. Phasenlage.
r	Reibungskoeffizient.
ρ_L	in kg m ⁻³ . Dichte einer beliebigen Flüssigkeit.
ρ_M	in kg m ⁻³ . Dichte eines beliebigen Materials.
ρ_Q	in kg m ⁻³ . Dichte von Quarz.
t	in s. Zeit.
v	in V s ⁻¹ . Potentialvorschubgeschwindigkeit.
v_Q	in m s ⁻¹ . Schallgeschwindigkeit in Quarz.
x	Stoffmengenverhältnis, auch Molenbruch genannt.
AC	Alternating Current. Englisch für Wechselstrom.
ADC	Analog to Digital Converter. Englisch für Analog / Digital - Wandler, ein elektronischer Baustein, der analoge Signale in eine entsprechende digitale Information umwandelt.
AFM	Atomic Force Microscopy. Englisch für Atomkraftmikroskopie.
AE	Arbeitselektrode.

BNC	Bayonet Neill Concelman, BNC-Steckverbinder, eine seit den 1940er Jahren gebräuchliche hochfrequenztaugliche Steckverbinderart mit Bajonettverschluss, benannt nach den Entwicklern Paul Neill (Bell Labs) und Carl Concelman (Amphenol).
BVD	Butterworth-van-Dyke, elektrische Ersatzschaltung zur Simulation des Quarzimpendanzverhaltens.
CC	Chronocoulometry. Englisch für Chronocoulometrie.
CLK	Clock. Englisch für (Zeit-)Takt.
CP	Chronopotentiometry. Englisch für Chronopotentiometrie
CRP	Current Ramp Potentiometry. Englisch für Stromrampenpotentiometrie
CV	Cyclic Voltammetry. Englisch für zyklische Voltammetrie. Nach IUPAC wäre der Name cyclic triangular-wave voltammetry [1] oder Dreieckspannungsmethode zu bevorzugen, jedoch hat sich der Begriff cyclic voltammetry mit der Zeit, der Einfachheit halber, durchsetzen können. Der Begriff Voltammetrie ist ein aus Volta- und Amperometrie gebildetes Kunstwort. Es wird dazu verwendet, Untersuchungen des Zusammenhangs von elektrischem Strom und angelegtem Potential an stationären Elektroden zu beschreiben [1].
DAC	Digital to Analog Converter. Englisch für Digital / Analog - Wandler, ein elektronischer Baustein, der digitale Informationen in ein entsprechendes analoges Signal umwandelt.
DC	Direct Current. Englisch für Gleichstrom.

DDS	Direkt Digital Synthesis. Englisch für Direkte Digitale Synthese, ein digitaler Synthesizer der es ermöglicht, digital gesteuert Sinus-Signale mit variabler Amplitude und Frequenz zu erzeugen.
DEA	Dreielektrodenanordnung. Für ein elektrochemisches Experiment werden drei Elektroden eingesetzt. Die Gegenelektrode (GE), die Arbeitselektrode (AE) und die Referenzelektrode (Ref).
DSP	Digital Signal Processor. Englisch für Digitaler Signal Prozessor. Ein elektronisches Bauteil das auf digitale Signalverarbeitung spezialisiert ist.
EI	Electron Impact (Ionization). Englisch für Elektronenstoßionisation.
EIS	Electrochemical Impedance Spectrometry. Englisch für Elektrochemische Impedanzspektrometrie.
EQCM	Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. Englisch für Elektrochemische Quarzmikrowaage.
ESR	Electron Spin Resonance. Englisch für Elektronenspinresonanz.
FIS-QCM	Fast Impedance Scanning Quartz Crystal Microbalance: Typ der Quarzmikrowaage, der als Datenaufnahmetechnik einen schnellen Impedanzscan anwendet.
FM	Frequency Modulation. Englisch für Frequenzmodulation.
FSM	Finite State Machine. Englisch für Endlicher Maschine, eine digital implementierbare Form einer bedingten Ablaufsteuerung.

GC	Gas Chromatography. Englisch für: Gaschromatographie.
GE	Gegenelektrode.
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography. Englisch für Hochdruckflüssigchromatographie.
IR	Infrared. Englisch für Infrarot.
LED	Light Emitting Diode. Englisch für Elektrolumineszenzdiode.
LP	Low Pass (Filter). Englisch für Tiefpassfilter. Eine Anordnung elektronischer Bauteile, die Signale hoher Frequenzen ausfiltert.
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field - Effect Transistor. Englisch für Metalloxid - Halbleiter - Feldeffekttransistor. Dieser Transistor ist eine Variante der Feldeffekttransistoren mit isoliertem Gate, wobei als Isolator ein Oxid (meist Siliziumdioxid) zum Einsatz kommt.
MS	Mass Spectrometry. Englisch für Massenspektrometrie.
µC	Mikrocontroller oder Mikroprozessor.
NMR	Nuclear Magnetic Resonance. Englisch für Kernspinresonanz.
NTC	Negative Temperature Coefficient Thermistor. Englisch für Thermistor mit negativem Temperaturkoeffizienten.
OCP	Open Cell Potential. Englisch für= Potential der geöffneten Zelle. Gemeint ist das Potential, das an einer elektrochemischen Zelle gemessen werden kann, wenn der Potentiostat oder Galvanostat von der Zelle getrennt ist.

OpAmp	Operational Amplifier. Englisch für Operationsverstärker.
PLD	Programmable Logic Device. Englisch für programmierbarer Logikbaustein. Anders als logische Gatter, die eine feste Funktion vorgegeben haben, erhalten PLDs ihre Funktion erst durch die entsprechende Programmierung.
PLL	Phase Locked Loop. Englisch für Phasenregelschleife.
QCM	Quartz Crystal Microbalance. Englisch für Quarzmikrowaage.
Ref	Referenzelektrode.
RMS	Root Mean Square(d). Englisch für Quadratischer Mittelwert.
RoHS	Restriction of the use of certain hazardous substances Englisch für „Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe“.
RQCM	Research Quartz Crystal Microbalance: Eine auf der Oszillatorentechnik basierende QCM der Firma Maxtek.
SEM	Scanning Electron Microscopy. Englisch für Rasterelektronenmikroskopie.
TEM	Transmission Electron Microscopy. Englisch für Transmissionselektronenmikroskopie.
TGA	Thermo Gravimetric Analysis. Englisch für Thermogravimetrische Analyse.
TRMS	True Root Mean Square(d). Englisch für Echter Quadratischer Mittelwert, siehe RMS.
UME	Ultramikroelektrode.

USB	Universal Serial Bus. Englisch für Universeller Serieller Bus.
UV-VIS	Ultraviolet, Visible. Englisch für Ultraviolett und Sichtbar.
VCO	Voltage Controlled Oscillator. Englisch für spannungsgesteuerter Oszillator.
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy. Englisch für Röntgenphotoelektronenspektroskopie.

1 Einleitung und Motivation

Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems, das gelöst werden will.

(Galileo Galilei, 1564 – 1642)

Mit der Quarzmikrowaage (QCM) ist es möglich, selbst kleinste Massenänderungen auf der Oberfläche eines elektroakustischen Sensors zu detektieren. Üblicherweise werden dünne Quarzscheiben für den Aufbau solcher Sensoren herangezogen, deren elektromechanisches Verhalten hinsichtlich der Oszillation in einem elektrischen Wechselfeld untersucht wird. Für analytische Zwecke wird die QCM, beruhend auf den Arbeiten von Sauerbrey [2], seit den 1950er Jahren in allen Forschungsfeldern verwendet, nicht nur für bioanalytische Anwendungen [3] und andere life-science Themen [4], sondern auch in den Materialwissenschaften [5], in der Physik [6] und in der physikalischen Chemie, wie auch in der Elektrochemie [7]. Letztere macht sich die besonderen Eigenschaften der Methode zu Nutze, um Abscheideverhalten von Metallen, Korrosionsuntersuchungen an Metallen und Korrosionsschutz [8], wie auch Elektropolymerisation [9] von elektrisch leitfähigen Polymeren zu untersuchen. Interkalationsprozesse und Legierungsprozesse [10, 11] mit höchster Massenauflösung zu verfolgen, stellen weitere Anwendungsbereiche dar. Die Verbindung mit elektrochemischen Analyseverfahren, welche die Kombination der QCM mit einem Potentiostaten oder Galvanostaten erforderlich machen, resultiert in einem erweiterten analytischen Verfahren, zusammengefasst unter dem Kürzel EQCM (elektrochemische QCM).

Bisherige Ansätze, eine EQCM zu realisieren, basieren zumeist auf der Kombination einer herkömmlichen Quarzmikrowaage mit einem herkömmlichen elektrochemischen Messsystem. Dabei erzeugt die QCM ein - der Frequenzänderung proportionales - Spannungssignal, welches von dem elektrochemischen Messsystem digitalisiert wird, um die Messdaten der beiden Geräte zu kombinieren. Die Firmen Metrohm / Eco Chemie und Maxtek (Schweiz, Niederlande, USA)

beschreiben einen solchen grundlegenden Aufbau in einem Application Note [12].

Eine andere Möglichkeit der Datenkombination beschreibt den umgekehrten Weg. Das elektrochemische Messsystem gibt der Spannung und dem Strom proportionale Spannungssignale aus. Diese werden von der Quarzmikrowaage digitalisiert und zusammen mit den Frequenzdaten abgespeichert.

Dieser Ansatz wurde bei einer Messreihe zur Bestimmung des Abscheideverhaltens von Dysprosium aus einem organischen Elektrolyten [13] gewählt. Dabei traten unter Verwendung der Geräte PGSTAT30 (Autolab) und RQCM (Maxtek) jedoch folgende Probleme [14] auf:

- Die Betriebssoftware beider Geräte ist nicht auf einem gemeinsamen Computer lauffähig.
- Messbereichsumschaltungen der Strommessung machen die von der QCM digitalisierten Signale nur eingeschränkt nutzbar.
- Die Messdaten müssen folglich per Hand nachberechnet, synchronisiert und zerlegt werden.
- Ein verfälschendes Rauschen tritt bei der Digitalisierung der analogen Messsignale auf.
- Masseschleifen über die geerdeten Schutzleiter der Messsysteme mitsamt den Steuer-Rechnern verursachen Störungen in den Messdaten in Form von Alias-Schwingungen.
- Nur sehr niedrige Datenaufnahmeraten aufgrund langsamer Datenkonvertierung in der QCM erschweren die Verfolgung schneller Prozesse.
- Eine stabile Funktionalität der QCM ist zusammen mit der verwendeten Messzelle mit viskosen organischen Lösemitteln nur eingeschränkt erzielbar.

Diese Probleme und Einschränkungen sind nicht hinnehmbar, ermöglichen sie doch kaum effektive Messungen an elektrochemischen Systemen.

Daher wird im ersten Teil dieser Arbeit ein grundlegend neues und stark verbessertes System vorgestellt. Eine Quarzmikrowaage, die besonders schnell und zuverlässig nach dem neuen und nunmehr patentierten Prinzip der schnellen Impedanzauswertung arbeitet und ein hochpräziser Potentiostat/Galvanostat

werden vorgestellt. Weiterhin kann ein sehr präzises und hochauflösendes Thermometer die Temperaturen innerhalb der speziell angepassten Messzellen ermitteln. Alle Messdaten können miteinander komfortabel auf digitalem Wege synchronisiert werden. Mit Hilfe des Präzisionsthermometers wurden außerdem die binären Phasendiagramme einiger organischer Komponenten erstellt.

Der zweite Teil der Arbeit widmet sich der Untersuchung mit Hilfe der auf diesem Weg realisierten EQCM zum Abscheideverhalten von Kupfer auf Goldoberflächen unter Zugabe von Chlorid. Die Bildung des intermediären und schlecht löslichen Kupferchlorids ist bereits literaturbekannt. Mit Hilfe der EQCM können diese Prozesse durchgehend und in-situ untersucht werden.

Der dritte Teil der Arbeit zeigt Voruntersuchungen für einen Kooperationspartner zum Abscheideverhalten bei Elektropolymerisationsprozessen, in diesem Falle das Polymerisationsverhalten von Anilin aus Phosphorsäure. Geplant ist weiterhin, die Wirksamkeit von Poly(anilin)überzügen auf Kupferoberflächen als Schutz gegenüber korrosiven Prozessen zu untersuchen.

Da die Quarzmikrowaage von einem Kooperationspartner in Kleinserie gefertigt und vertrieben wird, beschäftigt sich der Anhang zum Teil mit notwendigen Vorarbeiten zur Erstellung des Prototypen des Messgerätes.

2 Elektrochemische Quarzmikrowaage

Im Folgenden wird die grundlegende Theorie der QCM vorgestellt. Vor allem wird in das neue, schnelle und zuverlässige Verfahren zur elektronischen Erfassung des Sensorzustandes eingeführt. Dieses Verfahren basiert auf der schnellen Aufnahme des Verlaufes der elektrischen Impedanz des Sensorquarzes und wird als neue Entwicklung fortan als FIS-QCM bezeichnet. Die genaue Verbindung mit elektrochemischen Methoden zum Aufbau der EQCM wird ebenso genauer beschrieben und anschließend anhand einiger elektrochemischer Systeme evaluiert.

2.1 Schnelle, die Impedanz scannende QCM

2.1.1 Theorie

2.1.1.1 Der piezoelektrische Effekt

Der piezoelektrische Effekt wurde bereits 1880 von Pierre und Jacques Curie vorhergesagt und anhand Turmalin- und später auch Quarzkristallen experimentell nachgewiesen [15]. Das Wort Piezoelektrizität führt auf das griechische Wort 'piezin' (zu deutsch 'drücken') zurück und beschreibt das Auftreten eines elektrischen Potentials an gegenüberliegenden Flächen eines piezoelektrisch aktiven Materials, wenn auf diese Flächen ein mechanisch verformendes Kraftmoment wirkt, von der Art einer Kompression, einer Scherung, einer Biegung oder eines Verdrehens.

Diese Kräfte bewirken eine Verschiebung der elektrischen Ladungen im Kristallgitter, da die Ionen im Material verschoben werden. Wenn das Material eine wenig symmetrische Elementarzelle aufweist und die Ionen verschoben werden, resultiert dies in einer elektrischen Polarisierung der Elementarzelle. Aufgrund eines regelmäßigen Aufbaus des Materials aus solchen Elementarzellen akkumulieren sich die Polarisierungseffekte und verursachen eine elektrisch messbare

Spannung über den Ableitungselektroden, welche auf den Flächen angebracht wurden.

Materialien wie α -Quarz¹, aber auch synthetisch hergestellte Keramiken wie Galliumorthophosphat (GaPO_4), Bleititanat (PbTiO_3) und auch Lithiumniobat (LiNbO_3), weisen einen solchen piezoelektrischen Effekt auf.

Der piezoelektrische Effekt ist komplett reversibel; sobald keine Kraft mehr wirkt, verschwindet das elektrische Potential vollständig.

2.1.1.2 Der inverse piezoelektrische Effekt

Der spätere Physik-Nobelpreisträger und Vertraute der Familie Curie, Gabriel Lippmann, sagte bereits kurz nach 1880 auch den piezoelektrischen Effekt zweiter Ordnung [16], den umgekehrten oder inversen piezoelektrischen Effekt voraus, welcher daraufhin von den Brüdern Curie experimentell nachgewiesen wurde. Dieser Effekt tritt ein, wenn ein elektrisches Feld über zwei lotrechte Flächen eines piezoelektrischen Materials angelegt wird. Dies führt zu einer mechanischen Deformation.

Die Art der Deformation hängt dabei im Falle des α -Quarzes maßgeblich von der Art ab, wie der Quarz aus dem Quarzkristall geschnitten wurde, vgl. Abbildung 2.1; üblicherweise werden dünne Scheiben aus diesem Quarzkristall gefertigt. Ändert das angelegte elektrische Feld sein Vorzeichen mit sinusförmigem Amplitudenverlauf mit der Zeit durch Anlegen einer Wechselspannung, folgt die mechanische Verformung augenblicklich. Bei einer bestimmten Frequenz kommt es dabei zu einer Oszillation des Quarzes mit seiner Resonanzfrequenz. Quarzplättchen für die Verwendung mit der QCM werden typischerweise im AT-Schnitt² gefertigt. Eine resonante Dickenschwingung ist die Folge, siehe Abbildung 2.2. Eine Möglichkeit zur Aufbringung der Metallelektroden auf das Quarzplättchen zeigt Abbildung 2.3. Über diese Elektroden wird das Wechselfeld direkt an den Quarz angelegt.

¹Auch Tiefquarz genannt, bei einer Temperatur von 573 °C findet eine Phasenumwandlung zum Hochquarz (β -Quarz) statt.

²Diese Schnittweise zeigt eine besonders geringe Änderung der Resonanzfrequenz mit einer Änderung der Temperatur. Das 'T' in 'AT' weist auf die Temperaturkompensation hin.

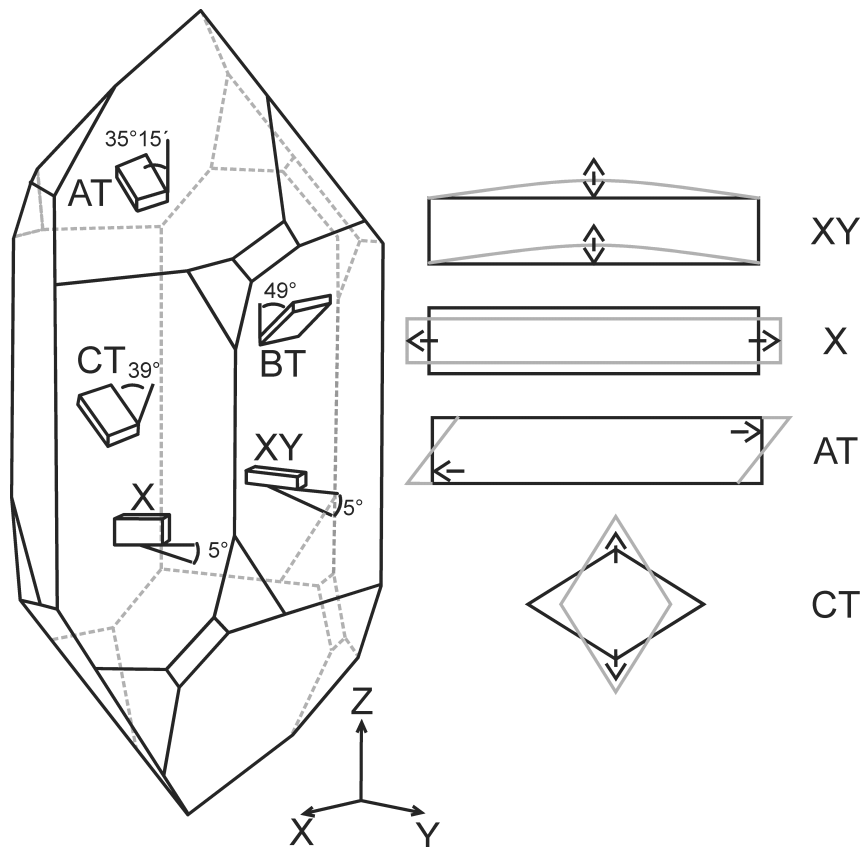


Abbildung 2.1: Links: Quarzkristall, darin eingezeichnet die verschiedenen Arten des Quarzschnittes. Rechts: Mechanisches Schwingungsverhalten in Abhängigkeit des Quarzschnittes. Biegeschwingung (XY), Streckschwingung (X), Dickenscherschwingung (AT, BT), Flächenscherschwingung (CT).

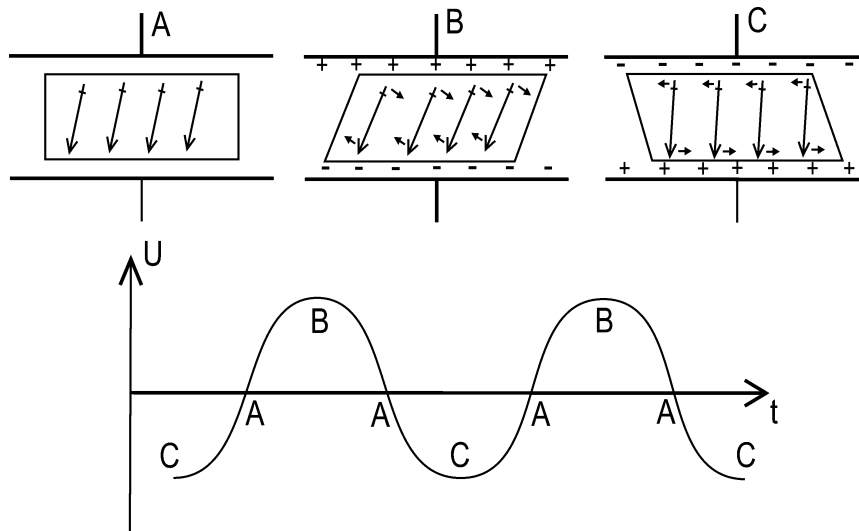


Abbildung 2.2: Dickenschwingung (AT-Schnitt) als Folge eines externen alternierenden elektrischen Feldes, hervorgerufen durch eine über die Elektroden angelegte Wechselspannung U .

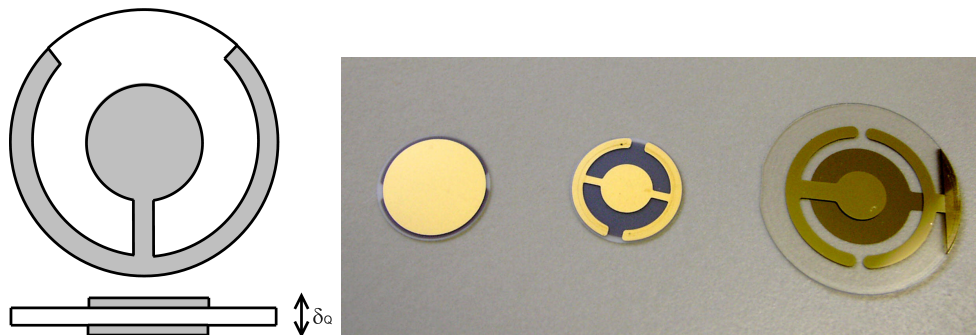


Abbildung 2.3: Links: Typische Elektrodengeometrie eines Sensorquarzes. Metallelektroden (grau) sind dabei auf den Quarz aufgebracht, üblicherweise auf der Rückseite in flächiger Geometrie, auf der Sensorseite in einer ankerförmigen Ausführung. Rechts: Bilder von Sensorquarzen verschiedener Durchmesser, 0,55 Zoll und 1 Zoll. Typischerweise stehen Materialien zur Beschichtung, wie Gold, Silber, Titan, Aluminium und Platin, zur Verfügung.

2.1.1.3 Stehende Welle

Das huygenssche Prinzip³ beschreibt die Reflektion einer Wellenfront an der Phasengrenze zweier Materialien unterschiedlicher Dichte, in diesem Fall das Quarzplättchen als Resonator und das umgebende Medium, ein Gas oder eine Flüssigkeit. Um eine stehende Welle zu etablieren, muss das Verhältnis zwischen der Dicke des Quarzplättchens und der Wellenlänge (λ) die einfache Forderung erfüllen, dass die Dicke des Plättchens (δ_Q) mitsamt seinen sehr dünnen Elektroden der Hälfte der Wellenlänge der stehenden Welle entsprechen muss, vgl. Abbildung 2.4.

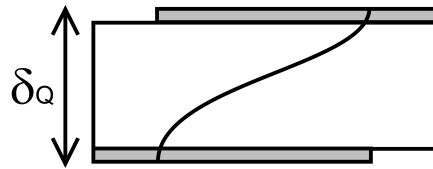


Abbildung 2.4: Resonanzbedingung: Die Dicke des Quarzplättchens δ_Q einschließlich seiner Elektroden (grau) entspricht genau der Hälfte der Wellenlänge.

Dies führt zu einer einfachen Formel für die fundamentale harmonische Oszillation:

$$\delta_Q = \frac{1}{2}\lambda \quad (2.1)$$

Die Schallgeschwindigkeit in Quarz (v_Q) ist hinreichend genau bekannt und zeigt folgende Abhängigkeit von der Grundresonanzfrequenz f_0 :

$$v_Q = \lambda f_0 \quad (2.2)$$

Dies führt zu:

$$f_0 = \frac{v_Q}{2\delta_Q} \quad (2.3)$$

Typische Werte für die Dicke und die daraus folgende Frequenz sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Ab etwa 30 MHz und einer Dicke von etwa 56 μm werden die Quarzplättchen so dünn und zerbrechlich, dass sie experimentell kaum mehr handzuhaben sind.

³nach Christiaan Huygens, niederländischer Astronom, Mathematiker und Physiker, 1629-1695

δ_Q / μm	f_0 / MHz
334	5
227	6
167	10
56	30

Tabelle 2.1: Typische Quarzdicken und daraus resultierende Resonanzfrequenzen.

2.1.1.4 Elektrisches und mechanisches Ersatzschaltbild

Ansätze, das Verhalten eines Quarzsensors mechanisch und elektrisch zu modellieren, wurden grundlegend von Butterworth [17], Cady [18], Dye [19] und von van-Dyke [20] erarbeitet.

Ein allgemeines Modell, um das elektrische Verhalten eines solchen Quarzoszillators zu beschreiben, stellt das häufig benutzte Butterworth-van-Dyke (BVD) Modell dar. Abbildung 2.5 zeigt das elektrische Ersatzschaltbild, das diesem Modell zugrunde liegt.

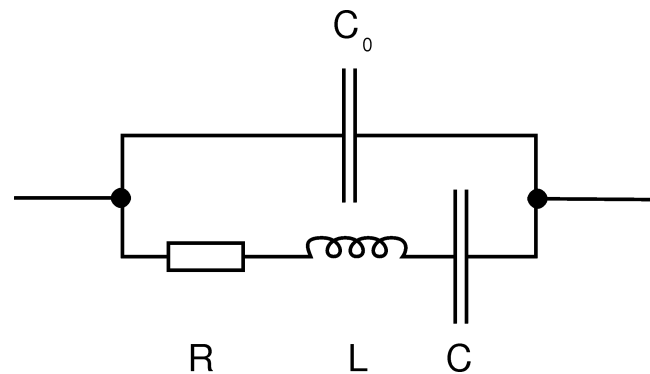


Abbildung 2.5: Grundlegendes elektrisches Ersatzschaltbild zur Beschreibung eines Quarzoszillators nach Butterworth-van-Dyke. Details, siehe Text.

Das elektrische Netzwerk wird dabei von dem Bewegungsweig⁴ und dem statischen Zweig⁵ repräsentiert. Der Bewegungsweig ist dabei aus einer Serienschaltung elektrischer Bauteile, aus einem Serienwiderstand (R), einer Spule (L) und einem Kondensator (C) aufgebaut. Der statische Zweig wird von einem Kondensator (C_0) gebildet, welcher die Kapazität des durch die Elektroden aufgebauten

⁴englisch: motional branch

⁵englisch: static branch

Plattenkondensators und die parasitären Kapazitäten der an den Elektroden angeschlossenen Messleitungen, Steckverbindern und Messeinrichtungen auf sich vereint.

In Abbildung 2.6 ist das äquivalente mechanische Modell eines solchen Oszillators dargestellt.

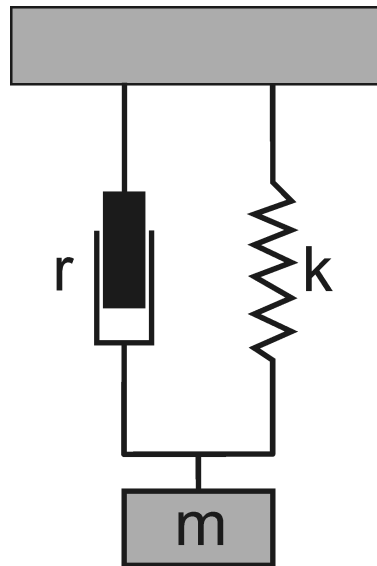


Abbildung 2.6: Grundlegendes mechanisches Modell zur Beschreibung einer gedämpften Oszillation. Details, siehe Text.

Der Quarzoszillator wird darin mechanisch als gekoppeltes Netzwerk beschrieben, bestehend aus:

- Einer frei auslenkbaren Masse (m),
- einer Feder mit der Federkonstante (k) und der Fähigkeit, auf eine Kraftwirkung (F) gemäß dem Gesetz von Hooke vollkommen elastisch zu reagieren und
- einem mechanischen Widerstand, simuliert durch einen in beiden Richtungen wirkenden Verdrängerkolben mit einem Reibungskoeffizienten (r) als Dämpfungsglied.

Das mechanische Modell und der Bewegungszweig des elektrischen Modells lassen sich dabei über ihre Größen direkt miteinander in Verbindung bringen. L und m stellen dabei die Trägheit des oszillierenden Systems dar, respektive die Masse, die während der mechanischen Oszillation bewegt werden muss. C und k repräsentieren die in der Oszillation gespeicherte Energie. R und r geben

Auskunft über die an die Umgebung dissipierte Energie, aufgrund der inneren Reibung und weiteren mechanischen und akustischen Verluste, bzw. durch elektrische Verluste in Form von Wärmeentwicklung. Die Oszillation wird dadurch gedämpft, daher wird R als Dämpfungsfaktor bezeichnet. Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned} F &= m\ddot{x} + r\dot{x} + kx \\ U &= L\ddot{Q} + R\dot{Q} + \frac{1}{C}Q \end{aligned} \quad (2.4)$$

wobei Q die Ladung und U die Spannung über den Bewegungsarm darstellt.

2.1.1.5 Sensorprinzip nach Sauerbrey

Durch die Abscheidung eines glatten und kompakten Films, z.B. durch elektrochemische Reduktion eines Metallfilms auf der Oberfläche des Sensorquarzes, ändert sich die effektive Dicke des Quarzes, siehe Abbildung 2.7.

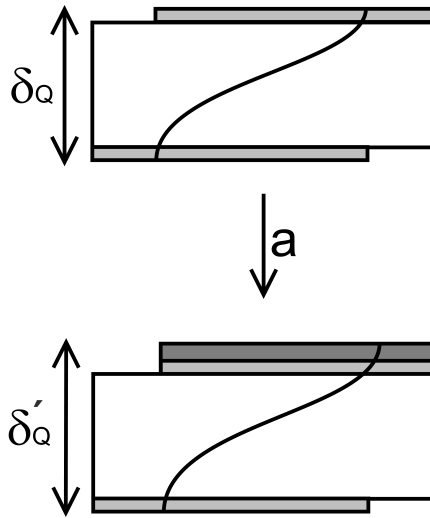


Abbildung 2.7: Abscheideprozess (a) eines Filmes (dunkelgrau) auf die Quarzoberfläche. Dies führt zu einer Erhöhung der effektiven Dicke des Quarzes ($\delta_Q \rightarrow \delta'_Q$)

Wie bereits gezeigt, muss sich dadurch auch die Wellenlänge der stehenden Welle ändern, um die Resonanz im Quarz zu erhalten. Ändert sich die Dicke des Quarzes δ_Q durch Abscheidung um $\Delta\delta_Q$, so muss folglich die Grundresonanzfrequenz f_0 linear um Δf abnehmen, verdeutlicht durch folgende Überlegungen:

Ausgehend von Formel 2.3 erhält man durch Ableitung der Frequenz nach der

Dicke des Quarzes folgenden Ausdruck:

$$\frac{\Delta f}{\Delta \delta_Q} = -\frac{v_Q}{2} \frac{1}{\delta_Q^2} \text{ oder } \Delta f = -\frac{v_Q}{2} \frac{1}{\delta_Q^2} \Delta \delta_Q \quad (2.5)$$

Bezieht man nun die Frequenzänderung auf die ursprüngliche Grundresonanzfrequenz (f_0) und setzt Formel 2.3 ein, erhält man:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{v_Q}{2} \frac{1}{\delta_Q^2} \Delta \delta_Q \frac{2\delta_Q}{v_Q} = -\frac{\Delta \delta_Q}{\delta_Q} = -\Delta \delta_Q \frac{2f_0}{v_Q} \quad (2.6)$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit v_Q von Schall in Quarz kann über die Stoffkonstanten des Quarzes beschrieben werden, Schermodul $\mu_Q = 2,947 \cdot 10^{10} \text{ N m}^{-2}$ und Dichte⁶ $\rho_Q = 2651 \text{ kg m}^{-3}$, zu:

$$v_Q = \sqrt{\frac{\mu_Q}{\rho_Q}} = 3340 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (2.7)$$

Die Änderung der Dicke auf dem Quarz lässt sich durch Einführen der Massenänderung (Δm), der aktiven Oberfläche A und der Dichte des abgeschiedenen Materials ρ_M beschreiben:

$$\Delta \delta_Q = \frac{\Delta m}{A \rho_M} \quad (2.8)$$

Setzt man die beiden letzten Formeln in Formel 2.6 ein, erhält man die allgemeine Sauerbrey-Gleichung:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A \rho_M \sqrt{\frac{\mu_Q}{\rho_Q}}} \Delta m \quad (2.9)$$

Durch die Annahme $\rho_Q = \rho_M$ wird die allgemeine Form der Sauerbrey-Gleichung zur speziellen Sauerbrey-Gleichung:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A \sqrt{\rho_Q \mu_Q}} \Delta m \quad (2.10)$$

Man erkennt sofort, dass die Empfindlichkeit, also die Frequenzänderung infolge einer Massenänderung, mit dem Quadrat der Grundresonanzfrequenz einhergeht.

⁶ Die Dichte von Tiefquarz wird 1932 von Bearden zu $2,6485 \pm 0,0002 \text{ g cm}^{-3}$ [21] bestimmt. Dazu wird bei $20 \pm 0,01 \text{ °C}$ eine Probe in Luft und in Kerosin auftriebskorrigiert verwogen, wie in Zitatstelle [22] näher beschrieben ist. Peyronel ermittelt dahingegen einen Wert von $2,653 \pm 0,002 \text{ g cm}^{-3}$ [23], so dass fortan mit einem Wert von $2,651 \text{ g cm}^{-3}$ [24] gerechnet wird.

Durch die Einführung des Kalibrierparameters C_f kann die Sauerbrey-Gleichung noch einfacher ausgedrückt werden:

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad (2.11)$$

Rein rechnerisch ist für den Kalibrierparameter eines typischen 0,55 Zoll Quarzes mit einer aktiven Fläche von $0,357 \text{ cm}^2$ und 6 MHz Grundresonanzfrequenz ein Wert von $228 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$ zu erwarten⁷. Kann man die Resonanzfrequenzänderung mit einer Auflösung von 1 Hz bestimmen, resultiert hieraus eine Massenauflösung von theoretisch 4 ng ⁸.

Das Sensorprinzip nach Sauerbrey ist eine oft verwendete Methode in der Forschung, stellt es doch einen einfachen linearen Zusammenhang zwischen Massenänderung und Frequenzänderung her. Für die meisten Anwendungen ist diese Gesetzmäßigkeit auch vollkommen ausreichend. Die getätigten Annahmen, vor allem die Gleichsetzung der Dichten der Materialien und die Konzentration auf die Änderungen in der unmittelbaren Nähe des Quarzes, weisen jedoch schon auf die Schwachstellen hin.

Ändern sich z.B. Parameter, wie die Dichte oder die Viskosität des Elektrolyten, aus dem eine Metallabscheidung erst ermöglicht wird, oder auch die Oberflächenbeschaffenheit durch dendritische Aufwachsungen, müssen weitere frequenzverändernde Effekte berücksichtigt werden.

2.1.1.6 Sensorprinzip nach Kanazawa und Gordon

Das Schwingungsverhalten von Quarzsensoren, von denen apparativ bedingt eine Seite vollständig mit einer flüssigen Phase in Kontakt tritt, unterliegt gezwungenermaßen einer erhöhten Dämpfung durch die Flüssigkeit, da die Scherbewegung des Quarzes und die damit entstehende Scherwelle durch die Dichte und Viskosität der Flüssigkeit beeinflusst werden. Dies spiegelt sich in einer verringerten Resonanzfrequenz wieder, wie Kanazawa und Gordon [25] feststellten und in einer Gesetzmäßigkeit für newtonsche Fluide zusammenfassten:

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\eta_L \rho_L}{\pi \mu_Q \rho_Q}} \quad (2.12)$$

η_L und ρ_L sind Viskosität und Dichte der umgebenden Flüssigkeit.

⁷Dies wird in Kapitel 3 experimentell bestätigt werden.

⁸Die Quarzmikrowaage sollte folgerichtig Quarznanowaage genannt werden.

Kanazawa und Gordon gehen dabei davon aus, dass die Übertragung der Scherwelle vom Quarzsensord auf die Flüssigkeit durch eine starre Verknüpfung der Phasengrenze stattfindet. Die Eindringtiefe beschreiben sie rechnerisch für Wasser mit einer Dimension von etwa 250 nm [25]. Dieses Volumenelement wird als zusätzliche Masse und somit als Frequenzerniedrigung gegenüber Luft oder gar Vakuum detektiert.

2.1.1.7 Modellierung des elektrischen Quarzverhaltens

Anhand des elektrischen Ersatzschaltbildes von Butterworth-van-Dyke (BVD) in Abbildung 2.5 kann das elektrische Verhalten eines Quarzsensors in Abhängigkeit der Frequenz leicht untersucht werden. Die komplexe Größe, die Impedanz des Quarzes Z_Q , kann als Parallelschaltung der Impedanz der elektrischen Bauteile des Bewegungsarmes Z_{mot} und der statischen Impedanz Z_{st} des parasitären Kondensators mit seiner Kapazität C_0 zu folgender einfachen Formel zusammengefasst werden:

$$Z_Q = \frac{1}{Z_{mot}} + \frac{1}{Z_{st}} \quad (2.13)$$

Z_{mot} wird dabei aus einer einfachen Serienschaltung der Impedanzen des Widerstandes (R), der Spule (L) und des Kondensators (C) gebildet:

$$Z_{mot} = Z_R + Z_L + Z_C \quad (2.14)$$

mit:

$$\begin{aligned} Z_R &= R \\ Z_L &= i\omega L \\ Z_C &= \frac{1}{i\omega C} \end{aligned}$$

Z_{st} ergibt sich zu:

$$Z_{st} = Z_{C_0} = \frac{1}{i\omega C_0} \quad (2.15)$$

Die Reaktanz⁹ ist der Imaginärteil der Impedanz, $X_Q = \Im(Z_Q)$, der effektive Widerstand¹⁰ ist der Realteil der Impedanz, $R_Q = \Re(Z_Q)$. Die Magnitude der Impedanz¹¹ ist als geometrische Summe aus Imaginär- und Realteil definiert, $|Z_Q| = \sqrt{\Im(Z_Q)^2 + \Re(Z_Q)^2} = \sqrt{X_Q^2 + R_Q^2}$.

⁹Wird in der Elektrotechnik auch Blindwiderstand genannt.

¹⁰Wird in der Elektrotechnik auch Wirkwiderstand genannt.

¹¹Wird in der Elektrotechnik auch Scheinwiderstand genannt.

Für rechnerische Simulationen werden typischerweise Werte verwendet, wie sie in Tabelle 2.2 zusammengefasst sind.

Komponente	typ. Wert
R	$100 \rightarrow 50000 \, \Omega$
L	$75 \cdot 10^{-3} \, H$
C	$10^{-14} \, F$
C_0	$10^{-12} \, F$

Tabelle 2.2: Typische Werte für die elektrischen Komponenten.

Anhand dieser Werte wird das Frequenzverhalten der Größen $|Z_Q|$, R_Q und X_Q für einen Serienwiderstand von $R = 1000 \, \Omega$ simuliert, wie in Abbildung 2.8 grundlegend dargestellt ist. Die Magnitude der Impedanz $|Z_Q|$ zeigt dabei ein

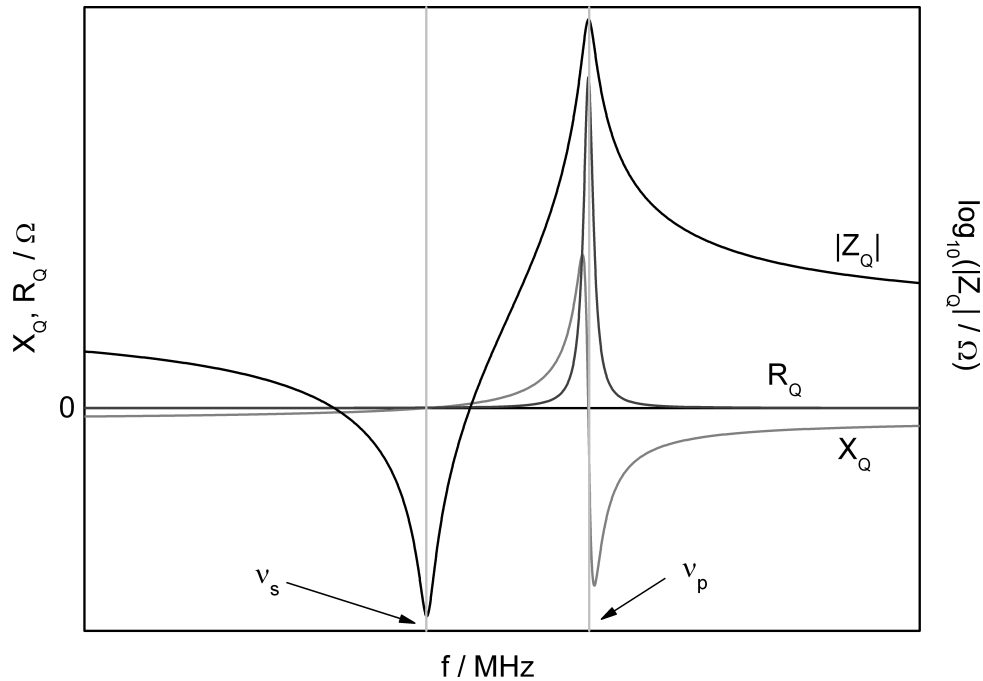


Abbildung 2.8: Simuliertes Verhalten eines Quarzresonators nach Formel 2.13 mit den Werten nach Tabelle 2.2 ($R = 1000 \, \Omega$).

scharfes Minimum und ein scharfes Maximum. Im Minimum von $|Z_Q|$ verläuft die Reaktanz X_Q durch Null, während im Maximum der effektive Widerstand R_Q ein Maximum aufweist; X_Q zeigt an dieser Stelle einen Wendepunkt. Die Frequenz am Punkt des Minimums von $|Z_Q|$ wird fortan als Serienresonanzfrequenz ν_s bezeichnet, die Frequenz an der Stelle des Maximums von $|Z_Q|$ als Parallelresonanzfrequenz ν_p .

Die mathematische Diskussion der Gleichung 2.13 mit der vereinfachenden Annahme $R = 0$ liefert für das Minimum und das Maximum von $|Z_Q|$ mehrere analytische Ausdrücke, von denen sinnlose Ergebnisse verworfen werden. Man erhält für die beiden Polstellen zweiter Ordnung, also für die Lage der Resonanzfrequenzen, folgende Ergebnisse:

$$\nu_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (2.16)$$

und

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi\sqrt{L\frac{C \cdot C_0}{C+C_0}}} \quad (2.17)$$

Formel 2.16 ist als thomsonsche Schwingungsgleichung¹² bekannt. Diese Gleichung gibt Auskunft über die Resonanzfrequenz eines Serienschwingkreises, einer Serienanordnung einer Spule und eines Kondensators, mit der Maßgabe, dass ohmsche Widerstände vernachlässigbar sind.

2.1.1.8 Modellierung des Dämpfungsfaktors R

Die Vernachlässigung des Serienwiderstandes R oder schlicht die fehlende Möglichkeit der apparativen Erfassung dieser Größe stellt jedoch einen Verlust an Information dar [26, 27]. Wie Abbildung 2.9 aufzeigt, ändert sich die Lage der Frequenz an den Extremstellen (ν_s und ν_p) in Abhängigkeit von R . Mit erhöhtem R kommt es zu einer Divergenz der beiden Frequenzen, siehe Abbildung 2.10, neben einer Abnahme der Dynamik von $|Z_Q|$ selbst.

Auch der Realteil R_Q zeigt eine deutliche Veränderung in der Signalform, siehe Abbildung 2.11. Die Lorentzkurve verliert an Dynamik (R_{Qmax}) und die Halbwertsbreite (f_{hw}) nimmt drastisch zu, siehe Abbildung 2.12.

¹²Diese wurde 1853 vom britischen Physiker William Thomson, dem späteren Lord Kelvin entdeckt.

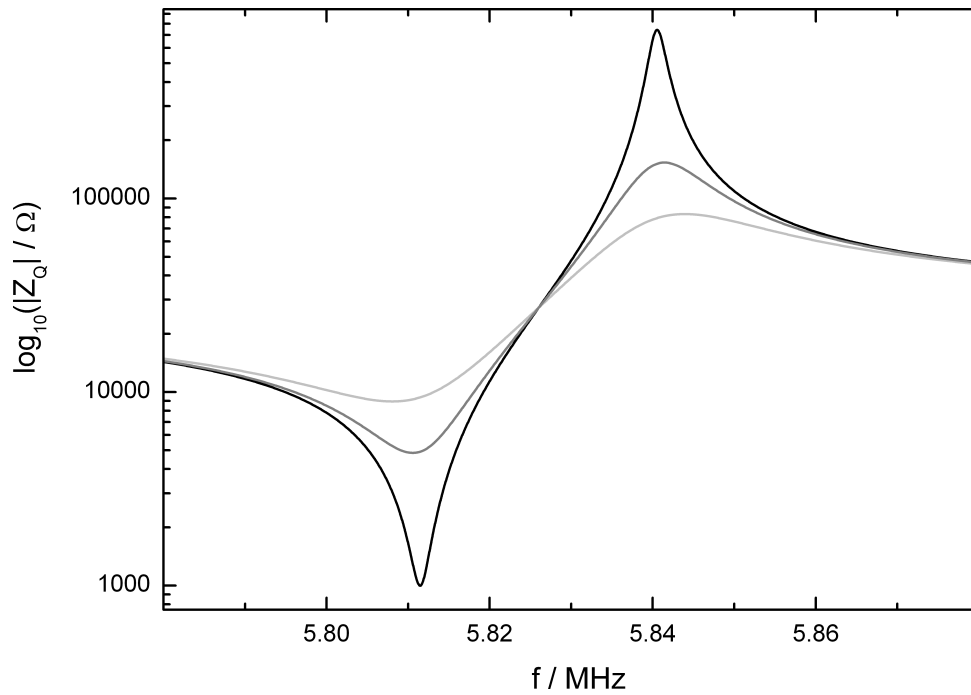


Abbildung 2.9: Simuliertes Verhalten von $|Z_Q|$ in Abhängigkeit von der Frequenz und von dem Serienwiderstand R : $1 \text{ k}\Omega$ (schwarz), $5 \text{ k}\Omega$ (grau) und $10 \text{ k}\Omega$ (hellgrau).

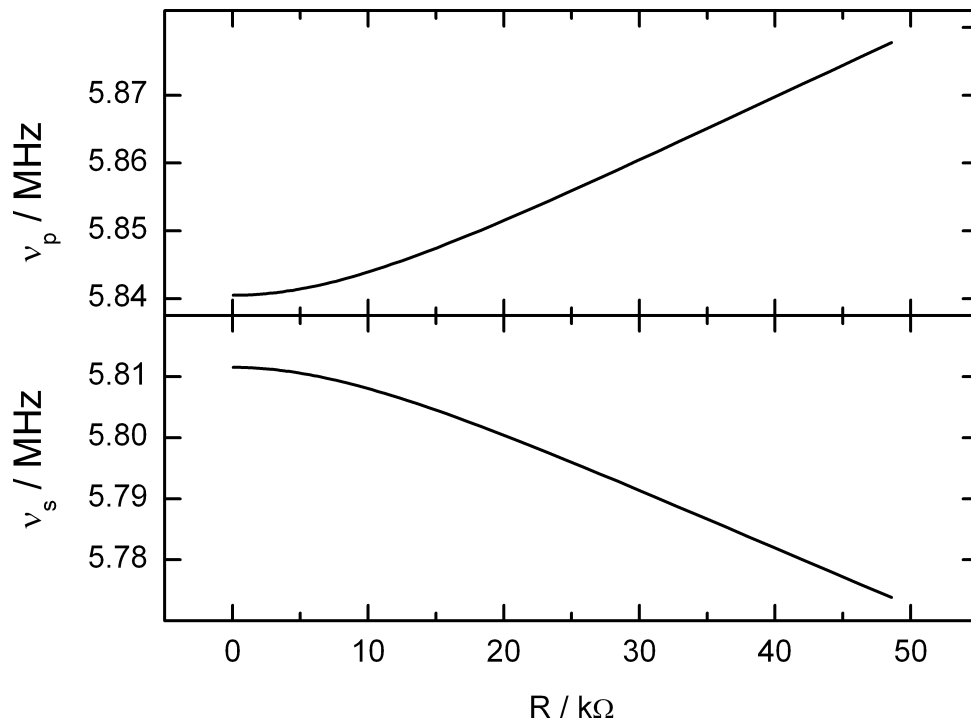


Abbildung 2.10: Simulierter Verlauf der Serien- und Parallelresonanzfrequenz in Abhängigkeit von R .

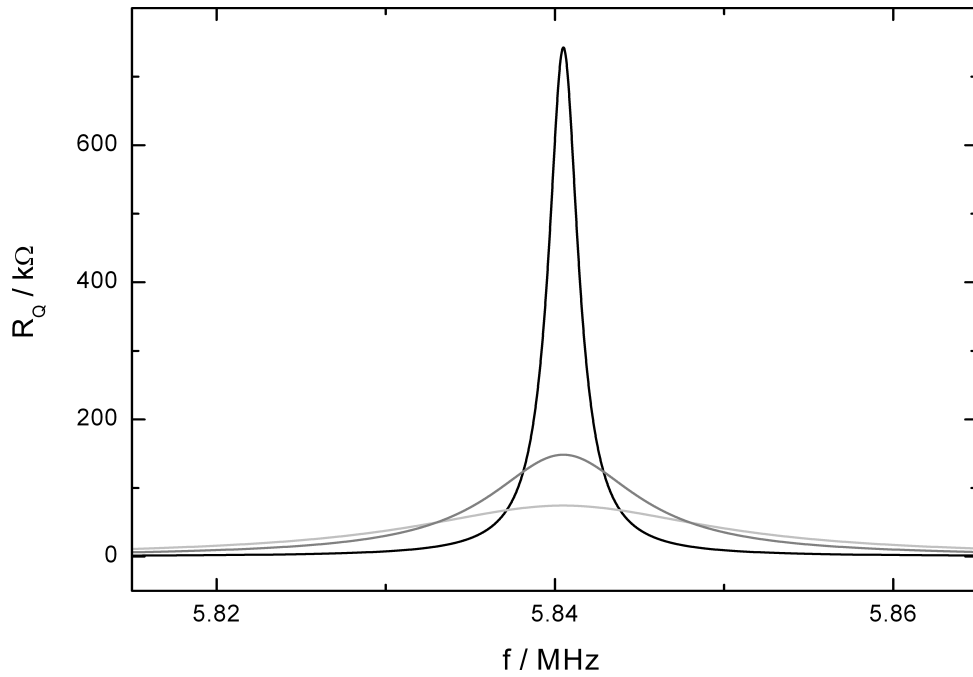


Abbildung 2.11: Simuliertes Verhalten von R_Q in Abhängigkeit von der Frequenz und von dem Serienwiderstand R : 1 $k\Omega$ (schwarz), 5 $k\Omega$ (grau) und 10 $k\Omega$ (hellgrau).

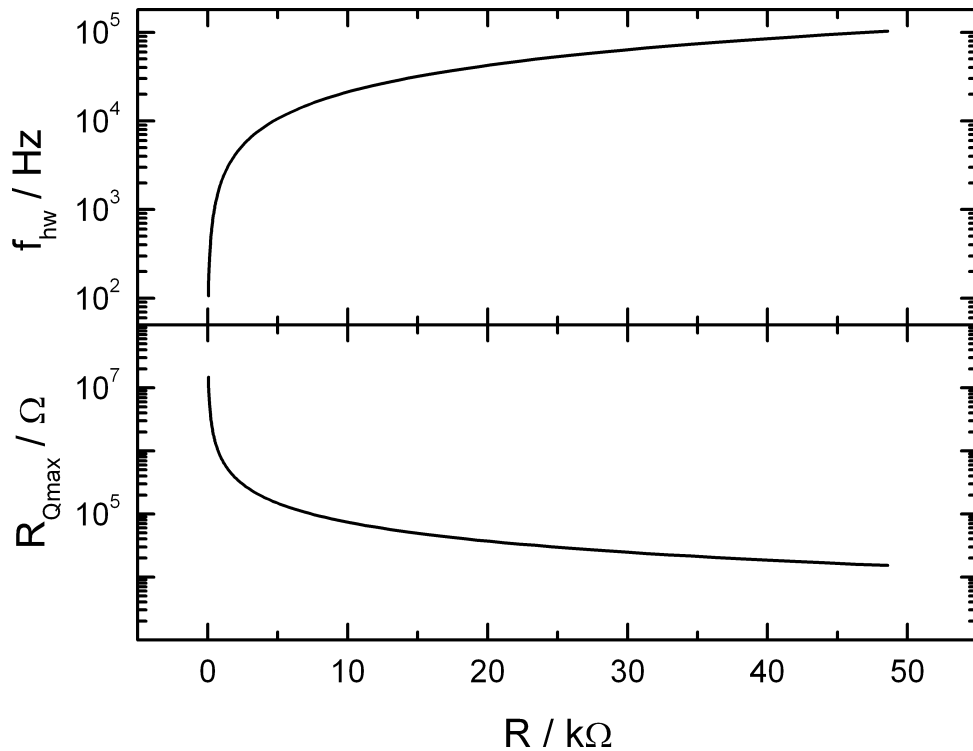


Abbildung 2.12: Simulierter Verlauf der Halbwertsbreite (f_{hw}) und der maximalen Dynamik von R_Q , R_{Qmax} , in Abhängigkeit von R .

2.1.1.9 Deutung der Größen für das reale System

Wie bereits gezeigt, hat die Sensorantwort nach Sauerbrey schlicht eine lineare Änderung der Resonanzfrequenzen zur Folge.

Voraussetzungen dafür:

- Abscheidung eines rigiden, starren, infinitesimal dünnen Films,
- keine Veränderung der Rauigkeit der Oberfläche,
- keine Veränderung der Dichte und Viskosität des umgebenden Mediums,
- gleiche Dichten des Materials und des Quarzes.

Stabilität der Temperatur und des Druckes sind dabei weitere Grundvoraussetzungen.

Diese Voraussetzungen sind z.B. annähernd durch eine elektrochemische Abscheidung eines Metalls mit niedrigen Stromdichten erfüllt und haben unter anderem zur Folge, dass:

- Die Werte der Serienresonanzfrequenz ν_s , wie auch die der Parallelresonanzfrequenz ν_p um den gleichen Betrag abnehmen,
- folglich keine Frequenzdivergenz ($\nu_p - \nu_s$) auftritt und
- die Form der Lorentzkurve R_Q nicht verändert wird, sich lediglich ihre absolute Lage auf der Frequenzachse verschiebt.

Die größten Effekte auf die Messungen weisen dabei Änderungen in der Rauigkeit der Oberfläche, sowie Änderungen der Dichte und der Viskosität des umgebenden Mediums auf.

Eine Änderung der Rauigkeit der Oberfläche, z.B. durch die Abscheidung eines dendritisch aufwachsenden Metallfilmes [28, 29] hat zur Folge, dass:

- Mehr Moleküle des umgebenden Mediums, z.B. Luft, Wasser oder andere Fluide, mit der Quarzoszillation mitbewegt werden müssen,
- die Oszillation des Sensorquarzes stärker gedämpft wird,
- faktisch die Größe des Serienwiderstandes R zunimmt und daher
- beim Abscheidevorgang die Serienresonanzfrequenz ν_s und die Parallelresonanzfrequenz ν_p nicht in gleichem Maße abnehmen und daher
- die Frequenzdivergenz ($\nu_p - \nu_s$) zunimmt, sowie
- die Form der Lorentzkurve von R_Q verbreitert wird.

Eine Änderung der Dichte und der Viskosität des umgebenden Mediums sind bei Abscheideversuchen durch die Versuchsführung möglichst zu vermeiden. Die möglichen Folgen wurden zuvor mit der Kanazawa-Gleichung (Gl. 2.12) beschrieben.

2.1.1.10 Qualität der Oszillation

Eine indirekte Entsprechung zum Dämpfungsfaktor R stellt der Qualitätsfaktor Q_E dar.

Allgemein wird der Qualitätsfaktor bezogen auf die Energie der Oszillation und der durch Verluste dissipierten Energie [30] definiert:

$$Q_E = 2\pi \frac{\text{Energie gespeichert in Oszillation}}{\text{dissipierte Energie}} \quad (2.18)$$

Da die Energiegrößen messtechnisch nicht direkt zugänglich sind, werden messtechnisch gegebene Qualitätsfaktoren eingeführt.

Einen typischen gedämpften Verlauf einer Oszillation stellt Abbildung 2.13 in Bezug zu einem nicht realistischen ungedämpften Verlauf dar. Der zeitgebundene Qualitätsfaktor Q_t ist dabei proportional zur Zeit t_d , die das Amplitudensignal benötigt, um auf e^{-1} seines ursprünglichen Amplitudenwertes abzufallen:

$$Q_t \propto t_d \quad (2.19)$$

Da die Quarzmikrowaage eine relative Messmethode darstellt, ist eine Aussage über die Änderung des Qualitätsfaktors mit der Prozessführung und damit die Proportionalität meist ausreichend.

Analog zu den Ergebnissen der Modellierung des Dämpfungsfaktors kann ein Qualitätsfaktor definiert werden, der die Halbwertsbreite der Lorentzkurve aus dem Verlauf des Realteils (f_{hw}) beinhaltet. Auch ist ein Ansatz möglich, der eine Aussage aufgrund der Frequenzdivergenz ($\nu_p - \nu_s = \Delta\nu$) trifft.

$$Q_{hw} = \frac{f(R_{Qmax})}{f_{hw}} \quad (2.20)$$

$$Q_{\Delta\nu} = \frac{\nu_s}{\Delta\nu} \quad (2.21)$$

Abbildung 2.14 vergleicht die beiden Qualitätsfaktoren Q_{hw} und $Q_{\Delta\nu}$ hinsichtlich des Dämpfungsfaktors R .

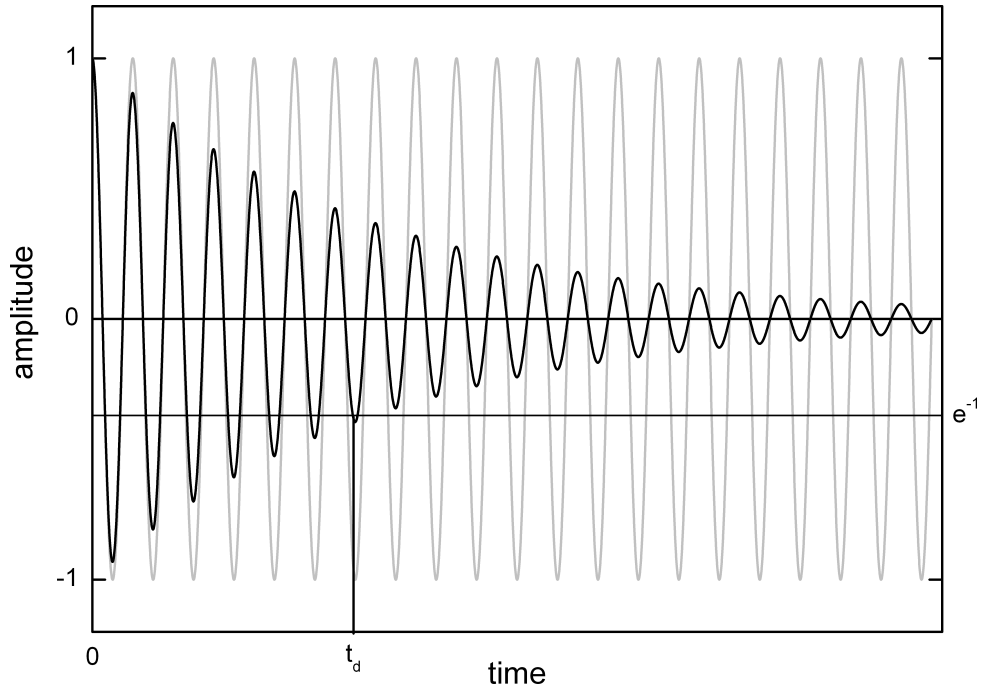


Abbildung 2.13: Simuliertes Verhalten der gedämpften Schwingung (schwarz) eines Quarzoszillators im Vergleich zum komplett ungedämpften Fall. Die Amplitude ist auf 1 normiert. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird die aktive Anregung eingestellt. Zum Zeitpunkt t_d hat die Amplitude einen Wert von e^{-1} erreicht.

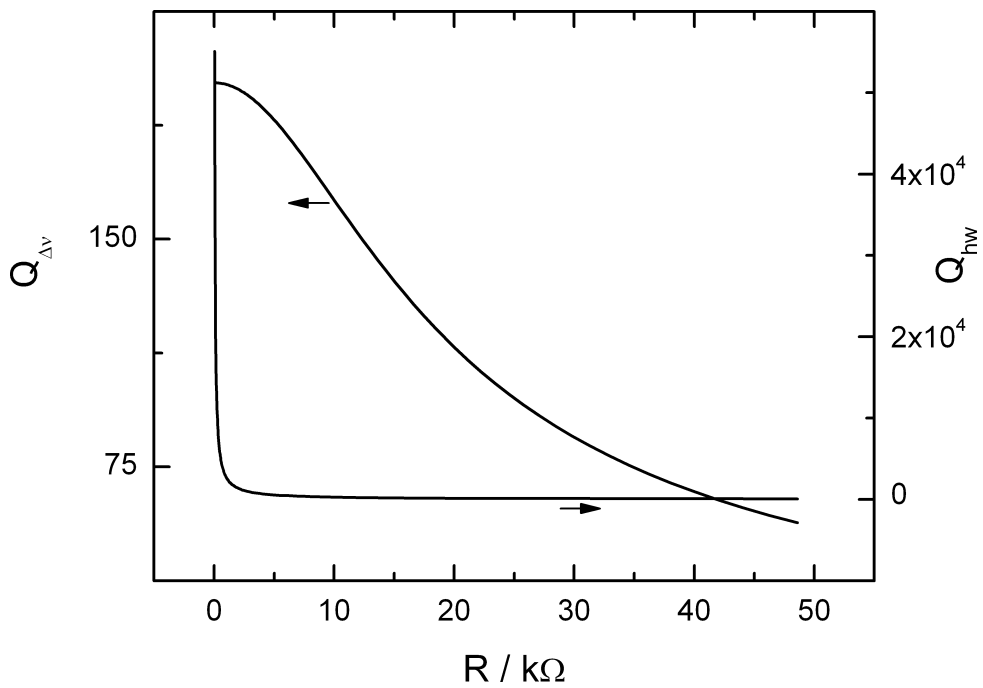


Abbildung 2.14: Simulierte Qualitätsfaktoren Q_{hw} und $Q_{\Delta\nu}$ in Abhängigkeit vom Dämpfungsfaktor R .

2.1.2 Konventionelle Messtechnik

2.1.2.1 Die Impedanzanalyse

Durch die Verwendung eines speziellen elektronischen Messgerätes, des Netzwerkanalyzers oder Impedanzanalyzers, gelingt es, die Daten für ein typisches Bode-Diagramm¹³, wie es in Abbildung 2.15 dargestellt ist, zu gewinnen.

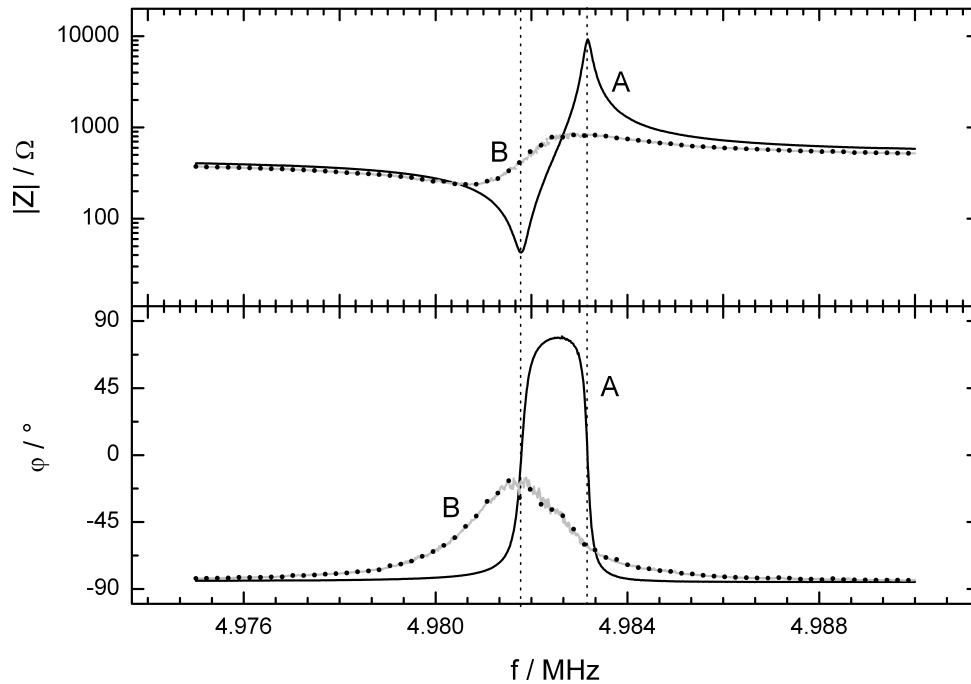


Abbildung 2.15: Typisches Bode-Diagramm zeigt die Magnitude der Quarzimpedanz Z_Q und die Phasenverschiebung φ . Die Messung wurde an Luft (A) und unter Wasser (B) durchgeführt. Die Daten wurden mit einem Solartron SI 1260 [31] Impedanzanalyzer aufgenommen. Als Quarz wurde ein 1 Zoll Maxtek Quarz in einem Standardhalter verwendet. Die gesamte Messung dauerte etwas mehr als drei Stunden.

Vergleicht man diese Abbildung mit den Abbildungen 2.8 und 2.9, erkennt man gut, dass die theoretisch vorhergesagten Daten mit der realen Messung im Kurvenverlauf übereinstimmen.

Algorithmen zur Anpassung (Fit) der Daten auf das Butterworth-van-Dyke (BVD) Modell oder dessen Abwandlungen, meist Methoden nach Levenberg-

¹³Nach Hendrik Wade Bode (US-amerikanischer Elektrotechniker, 1905 - 1982) benannter Doppelfunktionsgraph, welcher Betrag und Phasenverschiebung einer komplexen Übertragungsfunktion darstellt.

Marquardt oder deren Verwandten, bzw. Simplex-Methoden werden benutzt, um die Größen der elektrischen Bauteile des Ersatzschaltbildes zu bestimmen. Obwohl dadurch detailliert absolute Größen gewonnen werden können [32, 33], wie z.B. der Dämpfungsparameter R , verhalten sich diese nicht-linear agierenden Fit-Routinen bezüglich des Modells meist relativ instabil [34], sind stark von der Qualität der abgeschätzten Start-Parameter und vom Frequenzbereich abhängig [34], konvergieren z.T. nur sehr schlecht und sind relativ langsam [35].

Außerdem haben diese universell einsetzbaren Messgeräte eine relativ geringe Datenaufnahmegeschwindigkeit [36], da die Bestimmung der Phaseninformation bei guter Auflösung technisch nur sehr aufwändig zu realisieren ist. Für einen Messpunkt im Spektrum in Abbildung 2.15 benötigt das verwendete Messgerät etwa ein bis zwei Sekunden [34].

Die Kombination aus sehr langsamer Datenaufnahme und instabilem Fit-Verhalten macht es nahezu unmöglich, diese Methoden für schnelle in-situ Messungen zu verwenden. Darüberhinaus hat diese Art von Messgerät generell einen sehr hohen Anschaffungspreis. Für einfache Sensoranwendungen ist diese Methode daher generell wenig geeignet.

Schneller agierende und höher spezialisierte Lösungen auf Seiten der Gestaltung der Messelektronik sind zwar literaturbekannt [37, 38], jedoch gibt es diese Geräte nicht käuflich zu erwerben und die Problematik der Instabilität des Fits der Daten bleibt als grundlegendes Problem weiterhin bestehen.

2.1.2.2 Oszillatorschaltung

Da Quarzoszillatoren in der Elektrotechnik seit jeher als sehr zuverlässige und stabile frequenzbestimmende Bauteile Verwendung finden, z.B. als Frequenznormal in militärischen und rundfunktechnischen Anwendungen, ist die einfache Quarzoszillatorschaltung schon sehr lange bekannt. Es lag daher nahe, einen schon bekannten technischen Aufbau auch dazu zu verwenden, um Sensoranwendungen zu etablieren.

Ein solch grundlegender Oszillator vom Pierce-Typ ist in Abbildung 2.16 dargestellt. Dabei wird angenommen, dass der Quarz Q elektrisch als induktives Bauelement zu betrachten ist und mit den Kondensatoren C_{P1} ¹⁴ und C_{P2} ein

¹⁴Das "P" steht dabei für Pierce.

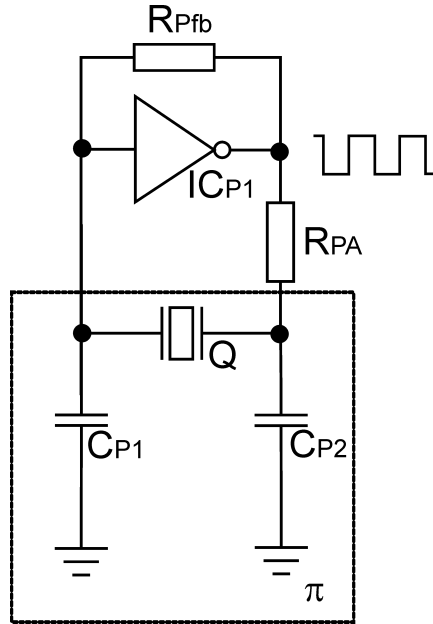


Abbildung 2.16: Einfacher Quarzoszillator vom Pierce-Typ. Funktionstechnische Details im Text.

sogenanntes π -Netzwerk bildet. Die Dreipunktschaltung aus dem Widerstand R_{PA} mit dem Kondensator C_{P2} und die Kombination aus dem Quarz Q und dem Kondensator C_{P1} bewirkt eine relative Phasenverschiebung von insgesamt 180° , wenn der Quarz sich induktiv verhält [39], vgl. Abbildung 2.15.

Der invertierende lineare Verstärker IC_{P1} führt seinerseits eine Phasenverschiebung von 180° ein. Effektiv kommt es dadurch zu einer Mitkopplung (360°), die Oszillationsbedingung ist erfüllt. Am Ausgang des Verstärkers ist infolgedessen ein alternierendes Signal mit konstanter Frequenz vorzufinden. Die Amplitude dieses Wechselsignals ist dabei proportional zum Rückkopplungswiderstand R_{Pfb} . Der Widerstand R_{PA} ist dabei für die theoretische Funktion nicht essentiell, stabilisiert den gesamten Aufbau jedoch gegenüber Veränderungen in der Ausgangsimpedanz des Verstärkers und limitiert gleichzeitig die Spannung am Quarzkristall durch die Ausbildung eines frequenzabhängigen Spannungsteilers mit dem Kondensator C_{P2} .

Da all diese elektrischen Bauteile, einschließlich des Quarzes selbst¹⁵, aber auch die Kabel und elektrischen Verbindungen parasitäre Kapazitäten und damit weitere Phasenverschiebungen einführen, muss der Arbeitspunkt des Oszillators bei jeder Änderung im System durch Abgleich der Kondensatoren C_{P1} und C_{P2}

¹⁵Vor allem seine statische Kapazität C_0 !

neu angepasst werden [36].

Wie gezeigt, schwingt dieser Oszillator mit der Frequenz, an der der Quarz induktives Verhalten zeigt, also eine Phasendrehung von $+90^\circ$ aufweist [39]. Wie in Abbildung 2.15 zu erkennen ist, ist dies ein relativ schlecht definierter und breiter Frequenzbereich. Erschwerend kommt hinzu, dass der Quarz die Phasenlage von $+90^\circ$ nicht mehr erreicht, wenn er mit Wasser beladen ist, vgl. Graph B in Abbildung 2.15. Um die Oszillationsbedingung der Schaltung wieder herzustellen, werden zusätzlich phasendrehende Bauteile in die Schaltung mit eingebracht. Das hat zur Folge, dass die Resonanzfrequenz von der Beladung (Dämpfung) durch das umgebende Medium direkt in schlecht definierter Weise abhängig ist, da die verringerte Steigung der Änderung der Phasenlage an den Resonanzfrequenzen (vgl. Abbildung 2.15) zusammen mit den parasitären Phasenverschiebungen zu einer zunehmend schlechter definierten Lage des Arbeitspunktes in der Nähe der Serienresonanz des Oszillators führt.

Da der Dämpfungsfaktor R während einer realen elektrochemischen Messung gewissen Änderungen unterliegt, müssen Änderungen an den prinzipiellen Aufbauten solcher Oszillatorschaltungen getätigt werden. Dazu müssen automatische oder manuelle Abgleichmechanismen zuverlässig während der Messung greifen, um die Probleme zu umgehen. Erfahrungsgemäß führt dies jedoch zu weiteren Problemen. So kommt es nicht selten zur Oszillation an parasitären Moden (Nebenresonanzfrequenzen) nahe der Grundmode. Das potentielle Auftreten solch parasitärer Moden ist in Abbildung 2.17 aufgezeigt und wird mit dem Auftreten antisymmetrischer Scherschwingungen und Twistschwingungen [40, Kap. 2.12.10] erklärt, keinesfalls handelt es sich hierbei um die Obertöne.

Insgesamt sind daher dutzende von Oszillatorschaltungen [35, 36, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47] literaturbekannt. Ihnen ist gemeinsam, dass sie mit verschiedenem Aufwand und verschiedener Art und Weise versuchen, den eben dargestellten Problemen entgegenzuwirken. Zwei in unseren Laboren getestete Oszillatorschaltungen sind in Anhang A näher beschrieben. Balanced bridge oscillators [48], per VCO gesteuerte PLLs [36], FM-tuning [49] und andere Schaltungsprinzipien erhöhen dabei massiv den Aufwand und letztendlich den Preis für solche Maßnahmen.

Sobald ein stabiles Oszillationsverhalten eingestellt wurde, muss die Frequenz am Ausgang der elektrischen Oszillatorschaltung bestimmt werden [50]. Dies geschieht meistens durch einfaches Auszählen der Rechteckimpulse gegen einen

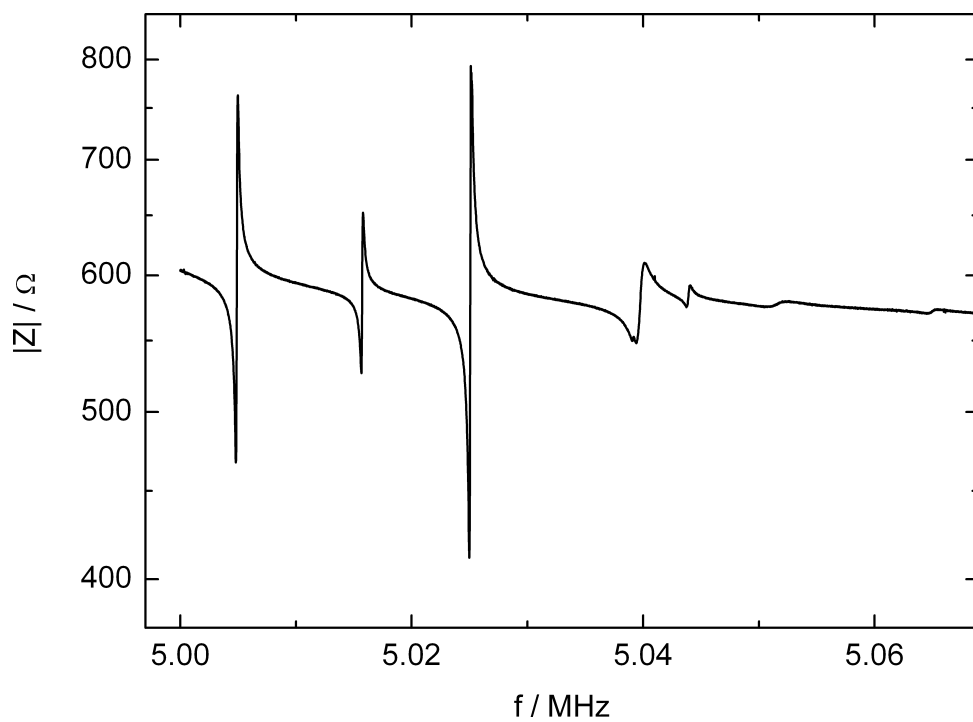


Abbildung 2.17: Primäre Mode und parasitäre Moden (Nebenresonanzfrequenzen) eines 1 Zoll Quarzes von Maxtek mit einer Grundresonanzfrequenz von 5 MHz. Aufgenommen mit dem Solartron SI 1260 Impedanzanalyzer in Schritten von 12,5 Hz bei einer Anregungsamplitude von 100 mV.

sehr genauen Referenztakt oder mit erhöhtem Schaltungsaufwand durch die Einbringung eines Reziprozählers [51]. Es gilt dabei jedoch zu beachten, dass eine genaue Frequenzbestimmung grundsätzlich ein Zählen der Impulse über einen langen Zeitraum bedingt. Typischerweise werden dafür bei Quarzmikrowaagen 100 bis 200 ms [34] veranschlagt.

Letztendlich werden die eben vorgestellten Quarzmikrowaagen auf Basis des aktiven Oszillators für einfache Messungen verwendet, bei denen es zu kleinen Änderungen der Messparameter (R oder C_0) kommt, vor allem in der Gasphase. Für Anwendungen in Fluiden und bei Abscheidungen mit starken Änderungen der Dämpfung schaffen Methoden Abhilfe, wie die Impedanzanalyse oder auch die dissipative Analyse. Diesen Methoden ist gemein, dass sie den Quarzsensoren nicht als aktives, für die Funktion grundlegendes Bauteil benötigen, sondern den Sensor als passives Bauteil vermessen und darüber hinaus neben der Resonanzfrequenz weitere Informationen liefern, wie z.B. die Auftrennung der Resonanzfrequenz in Serien- und Parallelresonanzfrequenz und Angaben zur Dämpfung über den Dämpfungsfaktor R oder den Qualitätsfaktor, z.B. Q_{hw} .

2.1.2.3 Die dissipative Methode

Eine weitere Methode zum Aufbau einer Quarzmikrowaage ist die dissipative oder decay-Methode, abgekürzt: QCM-D [52]. Wie der Name bereits verrät, ist es das Ziel eines solchen Aufbaus, das zeitliche Abklingen der Oszillation nach Unterbrechung der Anregung aufzunehmen. Die QCM-D beruht dabei im Prinzip auf der Oszillatormethode oder auf einer Variation der Impedanzanalyse. Ein Frequenzgenerator [53] regt dabei den Sensor an seiner Serien- oder Parallelresonanzfrequenz an, wahlweise auch an den entsprechenden Obertönen. Nach kurzer Zeit wird das Anregungssignal unterbrochen, indem ein Halbleiterschalter geöffnet wird, wie in Abbildung 2.18 gezeigt ist.

Nach Öffnen des Schalters geht die in der Oszillation gespeicherte mechanische Energie durch Dissipation an die Umgebung verloren. Durch Messung und Auswertung des Amplitudenverlaufes der Spannungs- oder Stromfunktion A , in Bezug auf den Ursprungswert A_0 , liefert diese Methode direkt den Qualitätsfaktor Q_t oder den Dämpfungsfaktor R , siehe Abbildung 2.13 und Gleichung 2.19, mit folgendem exponentiellen Zusammenhang:

$$\frac{A}{A_0} = \sin(2\pi ft + \varphi) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_d}} \quad (2.22)$$

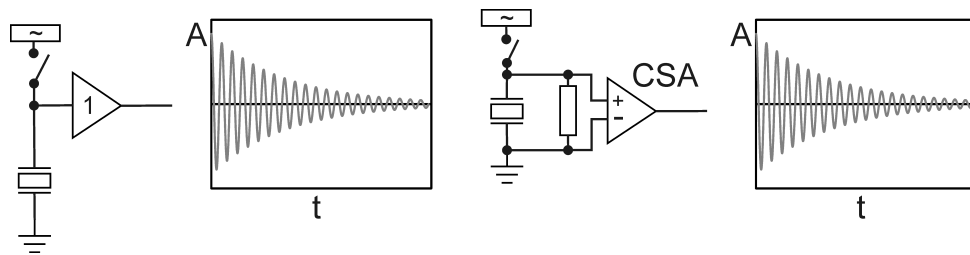


Abbildung 2.18: Prinzipielle dissipative Messmethoden. Links: Nahe der Parallelresonanzfrequenz arbeitender Aufbau. Der zeitliche Spannungsabfall wird nach Unterbrechen des anregenden Signals aufgenommen. Rechts: Nahe der Serienresonanzfrequenz arbeitender Aufbau. Der zeitliche Stromabfall wird über den Widerstand mit Hilfe des Strommessverstärkers (CSA) als Spannungsfunktion bestimmt. Zusätzlich kann C_0 , durch Entladen über den Widerstand, nahezu eliminiert werden [36].

2.1.3 Neu: Die schnelle Impedanzanalyse



Abbildung 2.19: Prototyp der Vorserienfertigung der Regensburger FIS-QCM.

Gegenstand dieser Arbeit ist es, die in Tabelle 2.3 zusammengefassten Nachteile der zuvor vorgestellten Methoden zu umgehen, vor allem die Nachteile der generellen Impedanzanalyse und die der Oszillatoren.

Methode	Nachteile
generelle Impedanzanalyse	sehr langsame Datenaufnahme wenig stabiles Fit-Verhalten langsamer Fit keine Möglichkeit in-situ zu messen hoher Anschaffungspreis
Oszillator	schlecht definiertes Schwingverhalten hohe Phasenstabilität benötigt manuelle Kompensationen nötig z.T. Eingreifen unter der Messung nötig Frequenzsprünge an Nebenmoden analoges Ausgangssignal – $U(f)$

Tabelle 2.3: Zusammenfassung der Nachteile der generellen Impedanzanalyse und der Oszillatorschaltungen.

Die hier vorgestellte schnelle Impedanzanalyse basiert im Allgemeinen auf der

generellen Impedanzanalyse, welche die Impedanz absolut auswertet. Da das Sensorverhalten vollständig durch die Magnitude der Impedanz ($|Z_Q|$) beschrieben werden kann, wie zuvor anhand der Modellierung schon gezeigt wurde, wird auf die technisch sehr aufwändige und zeitintensive Bestimmung der Phasenlage (φ) gänzlich verzichtet. Es wird außerdem lediglich die Magnitude der Impedanz ($|Z_Q|$) ermittelt, die hinsichtlich ihres Minimums, der Lage der Serienresonanzfrequenz ν_s und ihres Maximums, der Lage der Parallelresonanzfrequenz ν_p , untersucht wird. Die Lage der Frequenzen wird dabei mit maximaler Genauigkeit bestimmt. Zusätzlich kann aus diesen Werten, neben der reinen Sauerbrey-Antwort, eine relative Änderung des Dämpfungsfaktors R gewonnen werden.

Es wird sich zeigen, dass die hier vorgestellte Methode die Vorteile der konventionellen Messtechniken ohne deren Nachteile auf sich vereint, nämlich eine sehr hohe Messgeschwindigkeit, ein Vorteil, welcher bis jetzt den Oszillatoren zugeschrieben wurde, nebst einer sehr hohen Informationsdichte, bis jetzt die Domäne der generellen Impedanzanalyse.

Die schnelle Impedanzanalyse des Sensorquarzes bedarf eines ausgeklügelten und ineinandergreifenden Systems aus schneller und zuverlässiger Hardware und robust auswertender Software, welche trotz ihrer Fehlertoleranz die Geschwindigkeit der Hardware nicht verringern darf.

Auf dem Weg zu dem hier beschriebenen Gerät sind knapp zehn Prototypen entstanden. So wurde jede Hardwarekomponente für sich eigenständig entworfen und charakterisiert. Die gewonnenen Ergebnisse und Erfahrungen sind in der folgenden detaillierten Beschreibung zusammengefasst.

2.1.3.1 Hardware

Abbildung 2.20 zeigt den prinzipiellen Aufbau der vorgestellten QCM.

Eine programmierbare Logik (PLD) erarbeitet zusammen mit einem Mikrocontroller (μC) alle digitalen Steuersignale, stellt für den digital ansteuerbaren Sinus-Funktionsgenerator (DDS) die Befehle des Frequenzsweeps zusammen und stellt dessen Amplitude mit Hilfe eines Digital/Analog-Wandlers (DAC) ein. Die Primärfrequenz für den Funktionsgenerator wird von einem Quarzoszillator (CLK) abgeleitet. Ein Tiefpass (LP) filtert anschließend das in der Frequenz und Amplitude variable Sinussignal, ein Verstärker verstärkt dieses Signal, das fortan mit einem Koppelnetzwerk (AC cpl.) in den Quarz eingekoppelt wird.

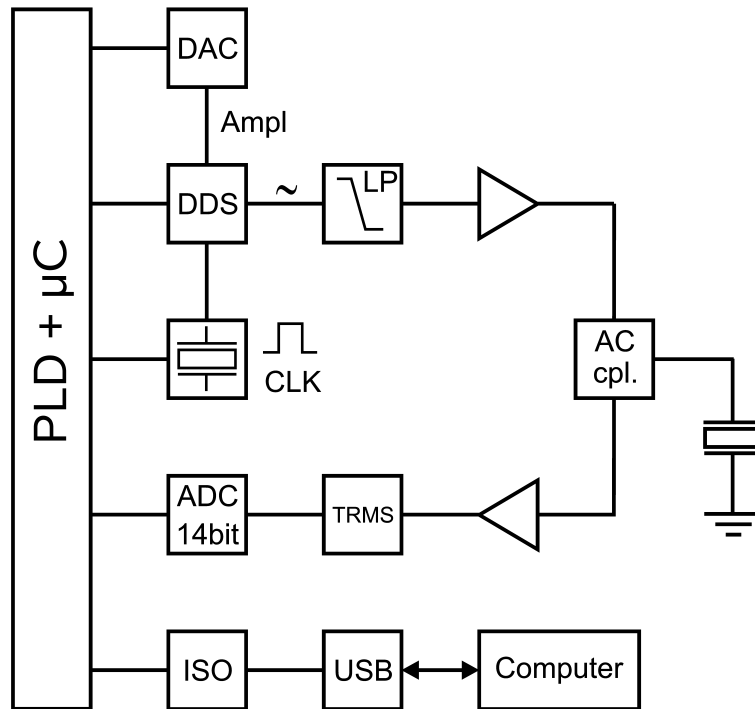


Abbildung 2.20: Schematischer Aufbau der impedanzscannenden Quarzmikrowaage. Abkürzungen werden im Text erklärt.

Nach der Auskopplung durch das gleiche Netzwerk wird das Signal erneut verstärkt und mit einem Gleichrichter (TRMS) in eine variable Gleichspannung verwandelt. Diese wird von einem Analog/Digital-Wandler (ADC) erfasst, das Ergebnis wieder zurück an den PLD gesendet, dort digital gefiltert und über eine Kaskade aus Busisolatoren (ISO) und USB-Konvertern an einen angeschlossenen Computer zur Auswertung versendet.

Kern dieses Typs der Quarzmikrowaage ist das in der Übersicht mit “AC cpl.” gekennzeichnete Ein- und Auskoppelnetzwerk am Sensorquarz, wie in Abbildung 2.21 weiter verdeutlicht.

Mit dem Kondensator C40 und dem Quarz selbst wird ein kapazitiv dominierter Spannungsteiler aufgebaut. Der Spannungsteiler wird mit einer Wechselspannung, variabel in Frequenz und Amplitude (U_{0rms}) gespeist (RFOUT). Je nach Frequenz ändert sich die Magnitude der Impedanz des Quarzes ($|Z_Q|$), damit ändert sich der Effektivwert der Spannung am Mittelpunkt des Teilers (U_{rms}), an welchem das resultierende Signal durch den Kondensator C41 DC-isoliert ausgekoppelt und anschließend vermessen wird (DUTOUT).

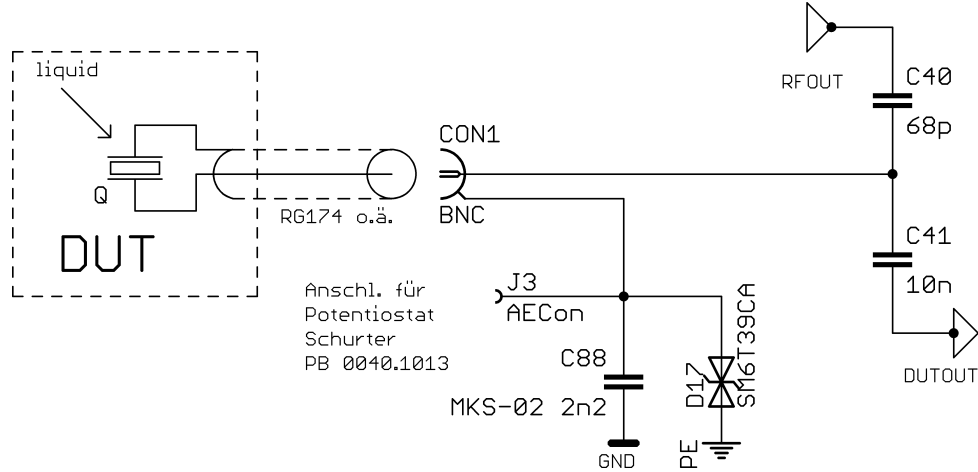


Abbildung 2.21: Detailliert dargestellte Ausführung des Koppelnetzwerkes zur Anbindung des Sensorquarzes.

Für die zeitlich gemittelte Spannung am Mittelpunkt des Teilers, U_{rms} , gilt:

$$U_{rms} = U_{0rms} \frac{|Z_Q|}{|Z_{C40} + Z_Q|} \quad (2.23)$$

Um $|Z_Q|$ zu erhalten, müsste der Betrag im Nenner dieser Formel aufgelöst werden. Dazu wäre die Phasenlage φ der Signale zueinander von Nöten, diese wird aber von der Messtechnik zugunsten der Messgeschwindigkeit nicht bereitgestellt. Durch Rechnung und Simulation¹⁶ kann aber gezeigt werden, dass sich die Minima von $|Z_Q|$ und U_{rms} , bzw. auch die Maxima dieser Funktionen, nicht nennenswert in ihrer Lage unterscheiden, also die Frequenzen ν_s und ν_p durch die Auswertung von U_{rms} sehr gut beschrieben werden können. Abbildung 2.22 zeigt den absoluten Fehler ($\nu_s(\text{TRMS}) - \nu_s(|Z_Q|)$, bzw. $\nu_p(\text{TRMS}) - \nu_p(|Z_Q|)$, in ppm !), der sich durch diese Art der Auswertung ergibt, in Abhängigkeit von der Beladung R .

Da der resultierende Fehler im μHz -Bereich liegt, kann er gegenüber den üblichen Auflösungen der Methode (vgl. Rauschmessungen in Abschnitt 2.1.5) getrost vernachlässigt werden.

Zwischen dem Sensorquarz und der Gerätemasse ist mit C88 ein weiterer Kop-

¹⁶Berechnet und simuliert werden die Minima und Maxima des Impedanzbetrags ($|Z_Q|$) des Quarzes einerseits und die Minima und Maxima der Übertragungsfunktion des kompletten Koppelnetzwerkes (mit angeschlossenem Quarz) andererseits, für je einen Wert von R und den schon zuvor benutzten Werten für die Quarzparameter nach der BVD-Gleichung, siehe Tabelle 2.2. Der absolute Fehler zwischen den jeweiligen Minima und Maxima wird daraufhin bestimmt.

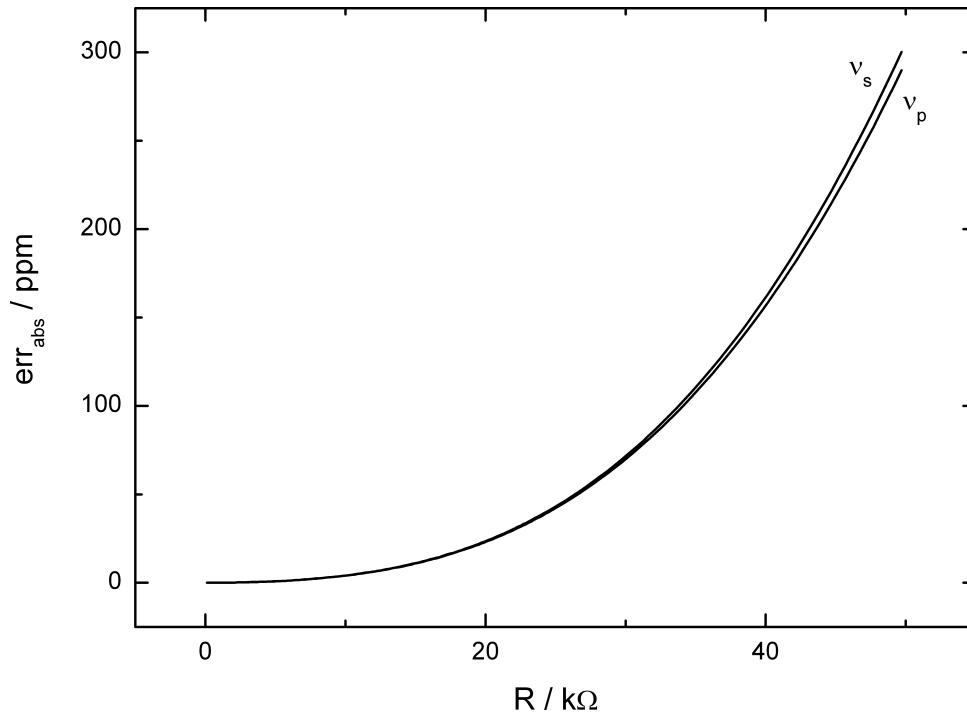


Abbildung 2.22: Absoluter Fehler der Bestimmung von ν_s und ν_p aus der Bestimmung der Extremwerte von U_{rms} bezogen auf die Extremwerte von $|Z_Q|$, angegeben als Funktion von R .

pelkondensator (siehe Abbildung 2.21) gegen Gerätemasse geschaltet, welcher von großer Wichtigkeit für die spätere Kopplung mit den elektrochemischen Aufbauten ist, da dieser die Gerätemassen für Gleichströme effektiv voneinander trennt. Mit 2,2 nF wurde ein allgemein guter Wert für diesen Kondensator ermittelt, welcher in dem in Frage kommenden Frequenzbereich einen vernachlässigbaren Wechselspannungswiderstand darstellt.

Da bei dieser Messart die absolute Magnitudeninformation nicht benötigt wird, ist die exakte Parametrierung der ein- und auskoppelnden Kondensatoren nicht weiter von Wichtigkeit. Es hat sich jedoch experimentell ermittelt gezeigt, dass der angegebene Wert von C40 im pF-Bereich gute Ergebnisse liefert. Weiterhin müssen dadurch keine präzisen Kondensatoren eingebaut werden, welche für diese Wertebereiche sehr teuer und nur aufwändig zu bekommen sind. Es können Standardtypen der NPO-Baureihe der Firma Epcos [54] verwendet werden, welche vom Preis her im unteren Bereich bei einigen Eurocent pro Stück anzusiedeln sind.

Der Sensorquarz wird, wie Abbildung 2.21 weiterhin gezeigt, am Gerät über eine BNC-Buchse angeschlossen. Zur Verbindung wird ein Koaxialkabel verwendet.

Der Schirm des Kabels liegt für Wechselspannungen über C88 auf Masse. An diesem Punkt kann über eine weitere Buchse, für die spätere Kopplung mit den elektrochemischen Aufbauten, ein DC-Signal aufgeprägt werden. Der Innenleiter des Koaxialkabels überträgt dabei geschirmt das Hochfrequenzsignal zum Sensorquarz.

Das am Einkoppelkondensator C40 anliegende niederimpedante Hochfrequenzsignal stammt ursprünglich von dem Synthesizerbaustein AD9850 (DDS) [55] der Firma Analog Devices, wie in den Abbildungen 2.23 und auch 2.20 zu erkennen ist. Dieser Synthesizer erzeugt an seinen Ausgängen ein Sinus- und ein um 180° korrespondierendes Signal in Form veränderlicher Ströme. Über eine sehr schnelle Parallelschnittstelle wird der Chip dabei mit den Frequenzinformationen versorgt. Mit einem Primärtakt von 80 MHz aus einem Referenzoszillator, einem internen Frequenzteiler und einer Nachschlagetabelle mit diskret hinterlegten Sinuswerten kann dieser Chip mit zwei internen, stromgeführten Digital/Analog-Konvertern Frequenzsignale in einer Auflösung von 32 bit erzeugen, in der vorliegenden Konfiguration also eine effektive Auflösung von etwa 20 mHz. Abbildung 2.24 verdeutlicht die prinzipielle Funktionsweise.

Durch einen einfachen Digital/Analog-Wandler (DAC), per Operationsverstärker OP-07 [56] gepuffert, kann durch veränderbare Vorspannungen am ISET-Eingang des Synthesizers der Peakstrom an den Ausgängen im Bereich zwischen 0,05 und 12,1 mA verändert werden.

Die um 180° versetzten Frequenzsignale werden an den beiden Widerständen R19 und R20 in Spannungssignale umgewandelt. Der echte Differenzenverstärker LTC6600-10 [57] der Firma Linear Technology greift das Signal ab und filtert mit einem internen proprietären Tiefpass nach Tschebyscheff¹⁷-Filter-Charakteristik vierter Ordnung (vgl. Abbildung 2.25) mit einem Sperrbereich ab 10 MHz unerwünschte Aliassignale aus.

Mit den extern beschalteten Widerständen R21 und R22 erreicht der Differenzenverstärker eine leichte interne Verstärkung. Das differentielle Signal wird anschließend durch subtrahierende Beschaltung des stromrückgekoppelten Spezialoperationsverstärkers THS3091 [58] (IC15) etwa fünffach verstärkt und das differentielle Signal in ein absolutes Signal in Bezug auf die Masse gewandelt.

¹⁷auch als Tschebyschow, Tschebyschew oder Tschebyshev transkribiert, russischer Mathematiker, 1821 - 1894

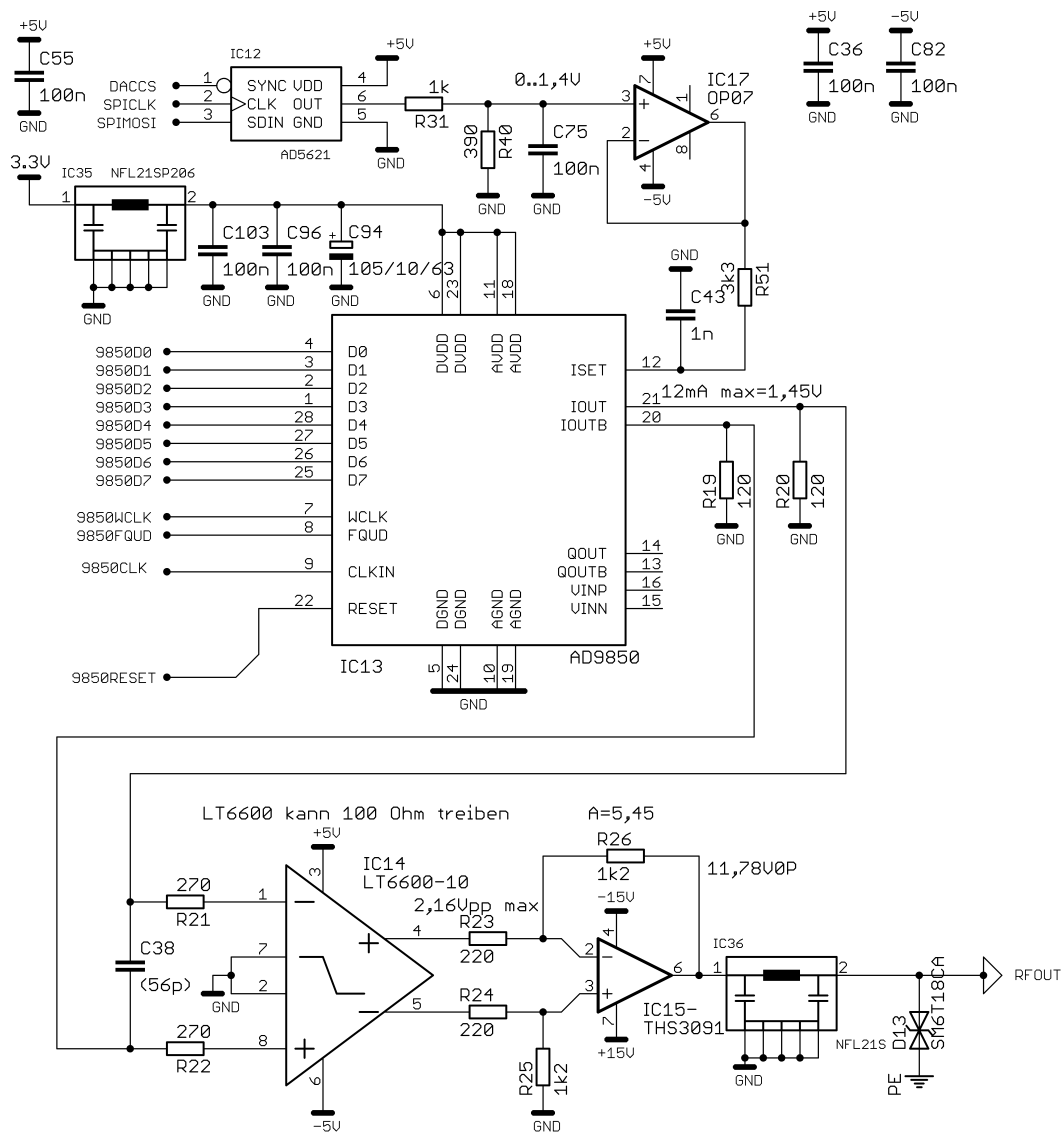


Abbildung 2.23: Erzeugung und Verarbeitung des Hochfrequenzsignals durch Filterung, passende Verstärkung und Wandlung des differentiellen Signals in ein massebezogenes Signal. Eine Einstellung der Amplitudenhöhe wird ermöglicht durch einen weiteren Digital/Analog-Wandler von $0,05 V_{\text{rms}}$ bis hin zu $8,3 V_{\text{rms}}$.

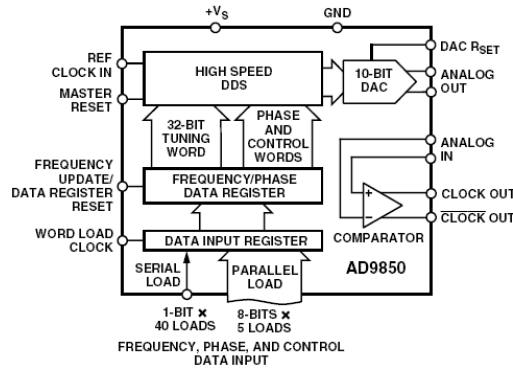


Abbildung 2.24: Funktionsweise Synthesizer AD9850 [55].

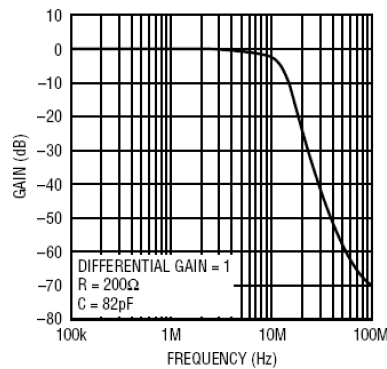


Abbildung 2.25: Frequenzgang des Tiefpassfilters [57] nach Tschebyscheff-Charakteristik vierter Ordnung.

Größter Vorteil dieses Operationsverstärkers ist seine hohe Arbeitsgeschwindigkeit (slew-rate) und der besonders leistungsstarke Ausgang mit bis zu 250 mA Treiberleistung. Damit können verzerrungsfrei auch mehrere Quarze mit unterschiedlichen Grundresonanzfrequenzen betrieben werden, was den Aufbau von Arrays ermöglicht.

Nachteilig gestaltet sich die besonders hohe Empfindlichkeit dieses Operationsverstärkertyps gegenüber parasitären Kapazitäten der Leitungen am invertierenden Eingang [59]. Spezielle Techniken der Leitungsführung auf der Platine und eine Gewichtung der Masseflächen, welche auch zur Kühlung des Verstärkers beitragen, sind von Nöten; ansonsten schwingt der Operationsverstärker und wird dadurch eventuell beschädigt oder zerstört.

Abbildung 2.26 fasst den prinzipiellen Hochfrequenz-Signalverlauf von der Erzeugung bis zur Einkopplung zusammen. Sofort ersichtlich ist die Phasenverschiebung von 180° der vom DDS erzeugten Signale U_{AD9850} . Durch den echten

Differenzenverstärker mit integriertem Filter (LP) werden diese Signale in bipolare, differentielle Signale mit 180° Phasenverschiebung $U_{LTC6600}$ geformt, die durch Subtraktion am Leistungsoperationsverstärker (IC15) und einer Verstärkung mit dem Faktor 5,45 in ein um den Nullpunkt symmetrisches Eintaktsignal $U_{THS3091}$ gewandelt werden. Die maximalen Spannungen¹⁸ betragen dabei für:

- $U_{AD9850} = 1,45 V_{0p} = 1,45 V_{pp}$
- $U_{LTC6600} = 1,08 V_{0p} = 2,16 V_{pp} = 0,76 V_{rms}$
- $U_{THS3091} = 5,87 V_{0p} = 11,74 V_{pp} = 8,3 V_{rms}$

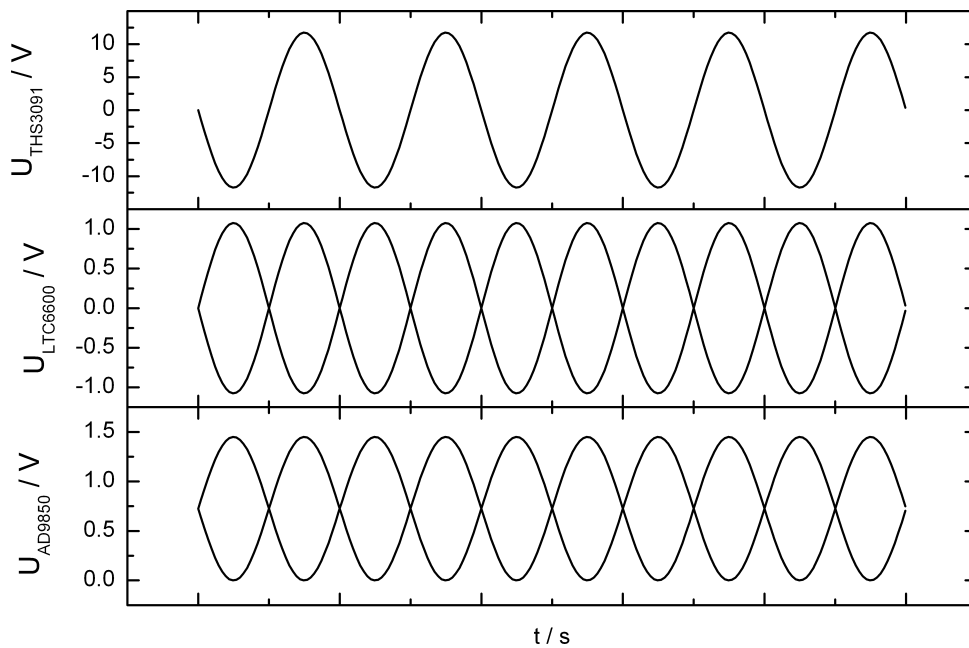


Abbildung 2.26: Berechneter Signalverlauf. Zeitabhängiger Spannungsverlauf nach der Generation des Signals durch den DDS, U_{AD9850} , nach der Filterung durch LP, $U_{LTC6600}$ und vor der Einkopplung, nach Verstärkung durch den Leistungsoperationsverstärker (IC15), $U_{THS3091}$.

Wie bereits beschrieben, wird dieses Eintaktsignal über ein Einkoppelnetzwerk an den Quarz weitergegeben.

Das anschließend wieder ausgekoppelte Informationssignal (DUTOUT) wird mit dem Widerstand R29 abgeschlossen, um Signalspiegelungen zu verhindern und mit dem Operationsverstärker IC26 gepuffert, wie in Abbildung 2.27 ersichtlich

¹⁸ V_{0p} : Spannungsbetrag zwischen Nulllinie und Peak, V_{pp} : Spannungsbetrag zwischen zwei benachbarten Peaks, V_{rms} : zeitlich gemittelte Spannung.

ist. Ein schaltbarer Spannungsteiler aus R28 und einem Widerstandsnetzwerk, gebildet durch R101 bis R104, ermöglicht eine variable Signalabschwächung. Vier Dioden um D4 begrenzen die Spannung dabei auf einen Wert von maximal 1,4 Volt. Anschließend wird das abgeschwächte Signal durch IC16 gepuffert. C44 filtert eventuell auftretende DC-Anteile heraus.

Um die zeitlich gemittelte Spannung über den Spannungsteiler zu erhalten, wird das von C44 gefilterte Signal in einen RMS-Wandler eingespeist.

Der Spezialchip AD8361 [60] (IC18) von Analog Devices fungiert als hochfrequenztauglicher AC/DC-Konverter und bestimmt das RMS-Spannungssignal. Der AC/DC-Konverter arbeitet komplett linear, über den ganzen in Frage kommenden Frequenzbereich. Das so gleichgerichtete Signal wird anschließend leicht mit einem RC-Tiefpass gefiltert, mit Hilfe des präzisen und sehr schnellen Operationsverstärkers AD8028 [61] mit einem passenden Offset versehen und durch den ADC LTC1414 [62] der Firma Linear Technology erfasst. Dieser Wandler wandelt nach dem Prinzip der sukzessiven Approximation [63] und liefert daher mit einer Geschwindigkeit von über zwei Millionen Wandlungen pro Sekunde diskretisierte Werte für U_{rms} ohne Verzögerung mit einer Auflösung von 14 bit.

Der bis hierher beschriebene analoge Aufbau konnte im Laufe einiger Prototypen und Vorversuche auf eine minimale Anzahl von Bauteilen reduziert werden. Gerade aber bei den Operationsverstärkern wurde größter Wert darauf gelegt, immer den ideal passenden Typen hinsichtlich Geschwindigkeit, Steigungsrate, Genauigkeit, Ausgangsleistung und Verfügbarkeit zu finden. Somit kann sichergestellt werden, eine größtmögliche Geschwindigkeit und Genauigkeit bei der Versuchsdurchführung zu erreichen.

Als besonders geschwindigkeitsbestimmend hat sich jedoch die digitale Ansteuerung und Auswertung herausgestellt. Heutige Mikroprozessoren haben zwar beachtliche Rechenkapazitäten, sind in ihrem Aufbau aber zu allgemein gehalten. Immer wiederkehrende und im Grunde genommen sehr einfache Vorgänge, wie hier z.B. eine neue Frequenz einstellen, zwei Messungen durchführen, Mittelwert bilden, Daten zurückschreiben (und wieder von vorne), können diese jedoch nicht mit befriedigender Geschwindigkeit ausführen. Versuche, auf digitale Signalprozessoren (DSP) umzusteigen, wie z.B. die Prozessorreihe Blackfin von Analog Devices, stellten sich nach anfänglichen Versuchen als zu teuer und zu aufwändig heraus. Auch wurden Überlegungen, das Steuerwerk in diskretisier-

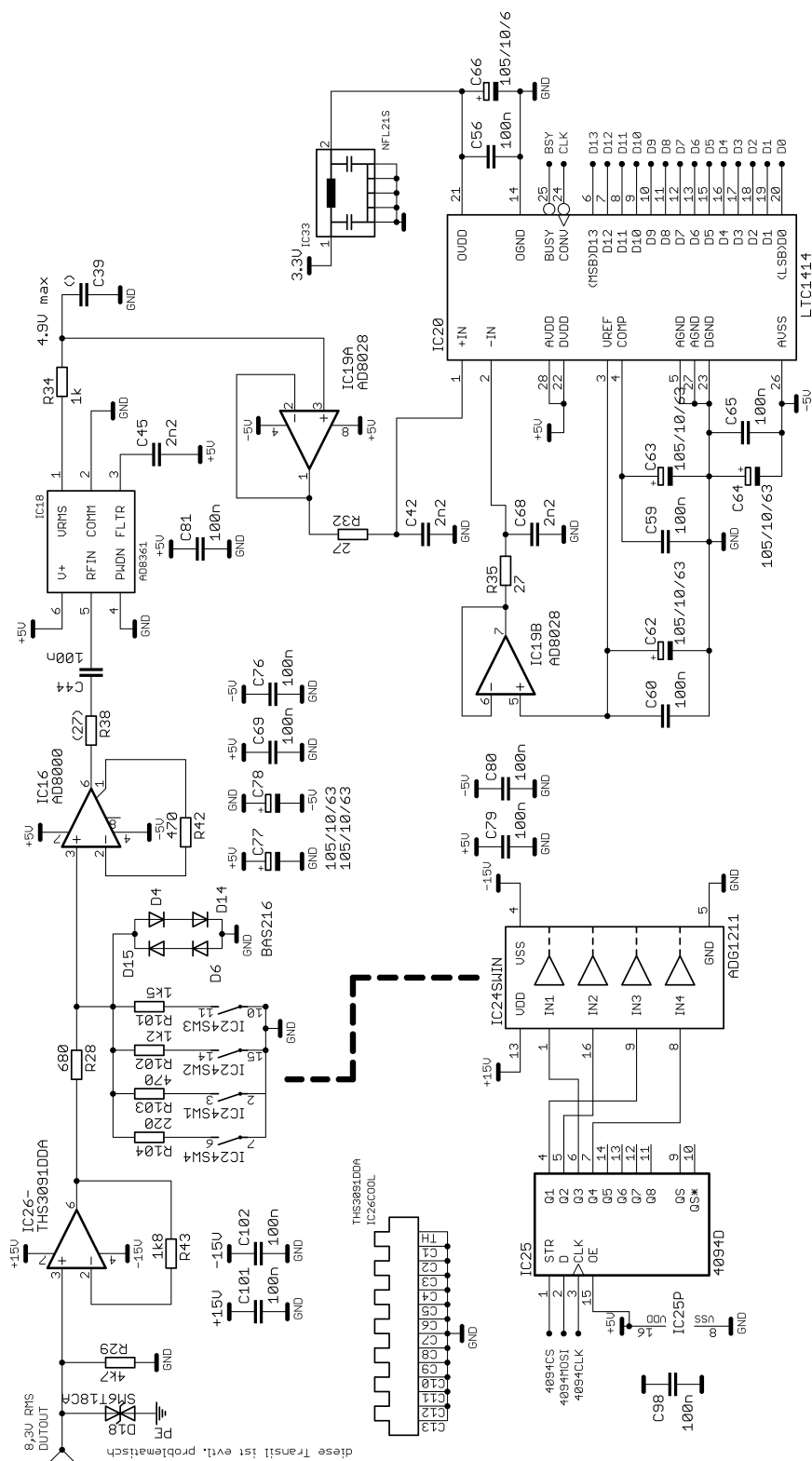


Abbildung 2.27: Das ausgekoppelte Signal wird passend verarbeitet, gleichgerichtet und mit einem A/D-Wandler vermessen.

ter Digitallogik aus Zählern und voreingestellten Komparatoren aufzubauen, schnell wieder verworfen, da der Aufwand immens gewesen wäre.

Als einzige Möglichkeit blieben sogenannte programmierbare Logiken (PLDs). In diesen einzelnen Bausteinen können je nach Größe viele logische Grundfunktionen zu komplexen logischen Funktionen per Software-Programmierung zusammengeschaltet werden, was das Design erheblich vereinfacht. So können bis zu einige hundert einzelne diskrete Logikbausteine in einer einzelnen solchen integrierten Schaltung zusammengefasst werden.

Bis vor Kurzem waren im Prinzip zwei Typen dieser programmierbaren Logiken auf dem Markt verfügbar, sogenannte CPLDs (Complex Programmable Logic Devices) und FPGAs (Field Programmable Gate Arrays). Strukturelle Eigenheiten dieser beiden Typen machten den Einsatz jedoch nicht weiter sinnvoll. So sind CPLDs zwar reichlich einfach zu programmieren und enthalten einen eigenen Programmspeicher, aus dem die Logikverknüpfungen bei Stromversorgung programmiert verschaltet werden, jedoch mangelt es an logischer Packungsdichte. Sehr große Bausteine sind zwar im Prinzip erhältlich, doch dann auch sehr teuer.

FPGAs sind von ihrer Programmierdichte her den CPLDs vollkommen überlegen, besitzen aber normalerweise keinen programmierbaren Speicher. Ein externer Programmspeicher muss also angebracht werden, was zusätzlichen Aufwand bedeutet.

Die Firma Lattice Semiconductor Corporation führte jedoch Ende 2005 einen besonderen Typ an programmierbarer Logik ein, das sogenannte Crossover Programmable Logic Device (PLD), welcher Anfang 2007 bei den Distributoren verfügbar wurde. Diese PLDs vereinen die jeweiligen Vorteile von CPLDs und FPGAs auf sich. Große Programmierdichten können also mit einem einzelnen Baustein erreicht werden, ideal für die hier gestellten Forderungen.

Somit fand der PLD vom Typen MachXO LCMXO1200 [64] Verwendung. Wie in der Übersichtsabbildung 2.20 zu erkennen ist, steuert dieser Schaltkreis den Synthesizer AD9850 und liest die gewonnenen Messwerte vom Analog/Digital-Wandler (ADC) zurück. Desweiteren werden die aufbereiteten Messdaten an die USB-Schnittstelle zurückgegeben.

Der PLD selbst arbeitet nur die immer wiederkehrenden einfachen Programmabläufe ab, dies macht er dafür sehr schnell. Für Aufgaben höherer algebraischer Natur ist dem PLD ein sehr einfacher Mikroprozessor ATMega168 [65]

der Firma Atmel vorgeschaltet, siehe Abbildungen 2.28 und 2.29. Da der Mikroprozessor mit 5 V Pegelhüben an seinen Ein- und Ausgängen arbeitet, der PLD jedoch nur mit 3,3 V und aufgrund seiner Konzeptionierung daher also Schaden nehmen würde, werden die Signale durch eine Kombinationsschaltung aus Strombegrenzungswiderstand und Durchschlagdiode gegen 2,8 V auf akzeptablem Niveau gehalten.

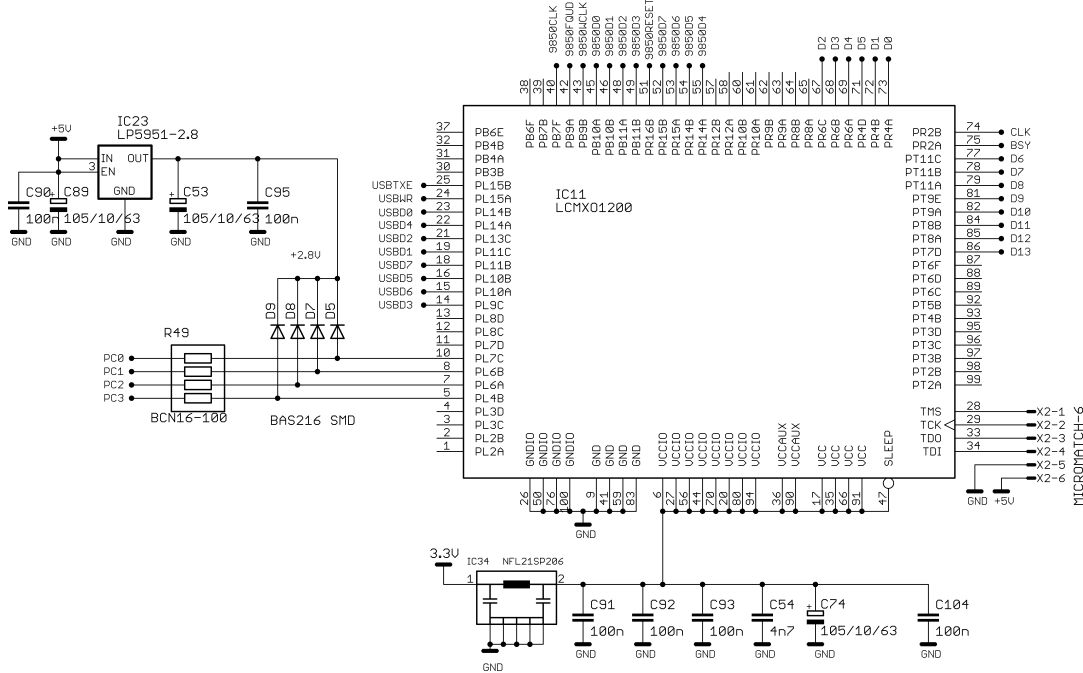


Abbildung 2.28: Integrierte, programmierbare Logik (PLD) zur sehr schnellen Datenverarbeitung.

Diese beiden Steuerelemente benötigen jedoch Programmierungen, welche aufeinander abgestimmt werden müssen. Dies wird weiter unten in diesem Kapitel näher beschrieben.

Ist ein Datenpunkt, also ein U_{rms} an einem Frequenzpunkt bestimmt, muss diese Information an einen auswertenden Computer weitergegeben werden. Am Computer werden die Daten zu einem Spektrum zusammengefasst. Nach erfolgter Auswertung des Spektrums teilt der Computer dem QCM-Aufbau mit, welcher Frequenzbereich mit welcher Auflösung in einer nächsten Messung abgefahren werden soll, usw.

Zur schnellen Datenübertragung kommt die USB-Schnittstelle zum Einsatz. Dabei werden die zwei Wege, Daten vom Computer zur QCM und Daten von der QCM an den Computer, strikt getrennt.

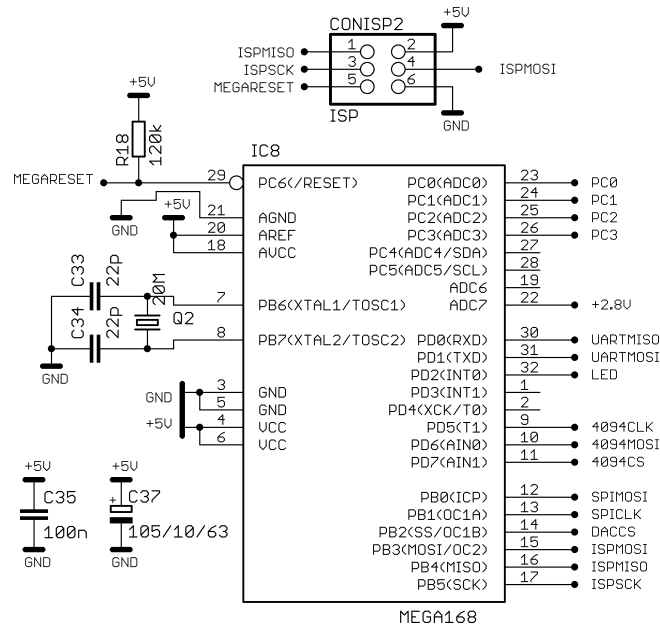


Abbildung 2.29: Mikroprozessor zur Steuerung des PLDs.

Infolgedessen kommen zwei integrierte Schaltkreise zur Kommunikation zum Einsatz, siehe Abbildung 2.30. Der Schaltkreis FT232 [66] der Firma FTDI ist ein Umsetzer von der USB-Schnittstelle auf ein einfaches serielles Protokoll, ähnlich dem Protokoll der RS232-Schnittstelle. Dieser Chip wird dazu benutzt, Informationen vom Computer an den eben vorgestellten Mikroprozessor zu versenden. Informationen, wie Startfrequenz des Scans, Endfrequenz und Frequenzschrittweite, werden im Mikroprozessor entgegengenommen und in verwertbare Informationen für den PLD umgerechnet. Der PLD führt daraufhin, vom μC dazu veranlasst, das vorgegebene Programm aus und schreibt das Spektrum punktweise wieder zurück. Dazu kommt der zweite Kommunikationschip zum Einsatz. Der FT245 (IC5 in Abbildung 2.30) [67] der Firma FTDI ähnelt dem FT232, nur werden von diesem die Datenpakete 8 bit parallel entgegengenommen und an den Computer zurückgemeldet. Dies erhöht die Geschwindigkeit massiv.

Um eine Massenschleife zwischen Computermasse und Gerätemasse zu vermeiden, werden digitale Transformatorisolatoren eingesetzt, die Datenpakete zu übertragen. Für die Parallelschnittstelle finden die Chips ADUM1400C [68] und ADUM1201C [69] der Firma Analog Devices Verwendung. Für die serielle Schnittstelle ein ADUM1201C.

Da die beiden USB-Schaltkreise FT232 und FT245 jeweils gleichwertigen Zu-

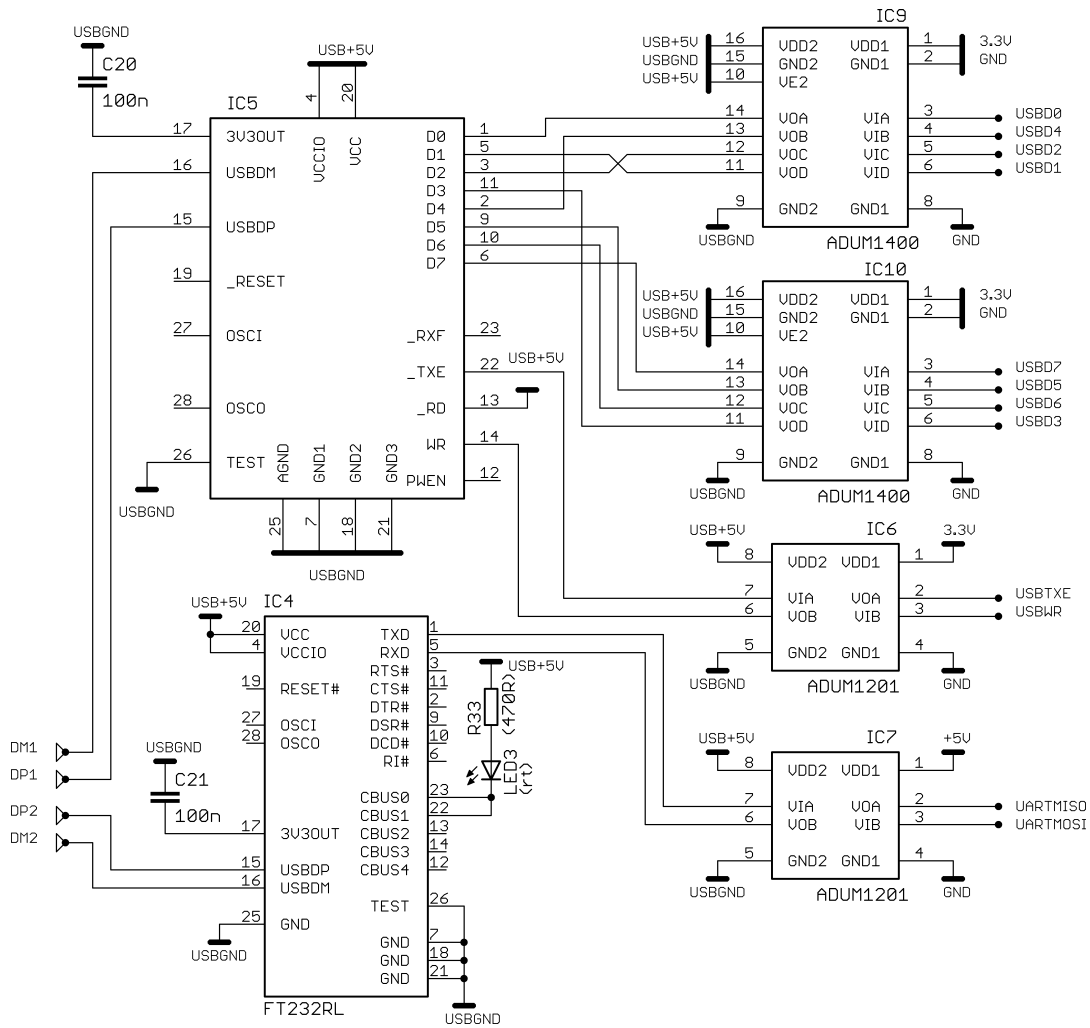


Abbildung 2.30: Elektrische Isolation der Datenübertragungsleitungen zur Vermeidung von Masseschleifen. Die Datenübertragung vom und zum PC erfolgt über die beiden USB-Kommunikationsbausteine FT232 und FT245.

gang zur USB-Schnittstelle zur Kopplung mit dem Rechner benötigen, ist es erforderlich, einen USB-Verteiler (HUB) auf der Platine zu etablieren. Hierfür findet der Schaltkreis TUSB2036 [70] der Firma Texas Instruments Verwendung, siehe Abbildung 2.31.

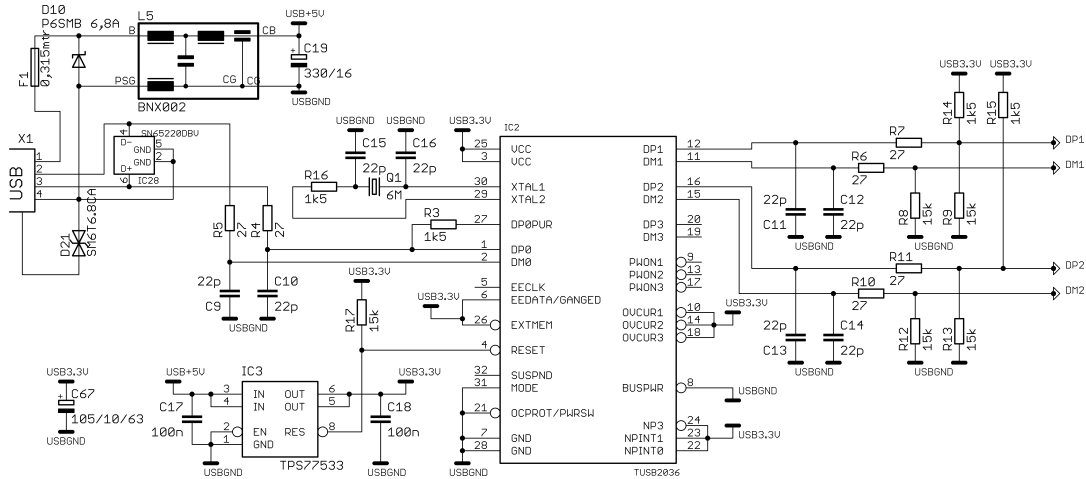


Abbildung 2.31: USB-Verteiler (HUB) zur Versorgung beider USB-Kommunikationsschaltkreise.

Die fertige Hardware passt schlussendlich auf eine genormte EURO-DIN-Platine von den Ausmaßen 100x160 mm. Der gesamte Aufbau findet in einem Halbschalengehäuse aus Aluminium Platz, die Rückwand wird dazu verwendet, die linearen Spannungsregler (IC21, IC22) des Netzteils zu kühlen. Der Aufbau des Netzteils mit Filtern (L1, IC30 bis IC32) ist in Abbildung 2.32 dargestellt, die Quarzmikrowaage mit geöffnetem Oberteil ist in Abbildung 2.33 gezeigt.

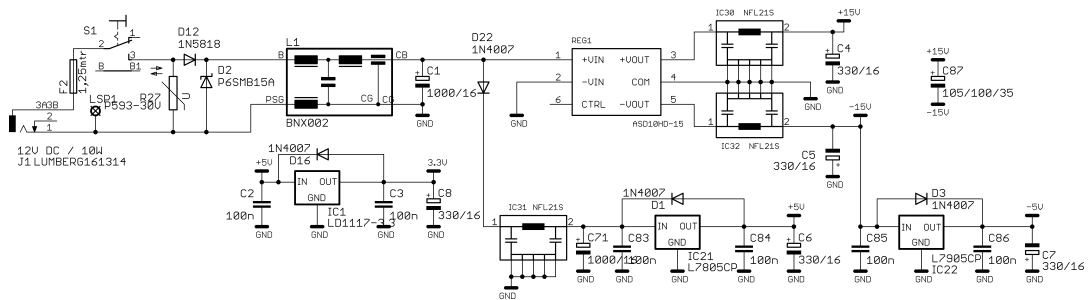


Abbildung 2.32: Netzteil mit Versorgungsfiltren.

Zum Betrieb der Quarzmikrowaage ist eine Betriebssoftware nötig. Dabei wird zwischen hardwarenaher Software und Bedienungssoftware zur Ausführung auf einem Computer unterschieden. Die hardwarenahe Software dient zur Steue-

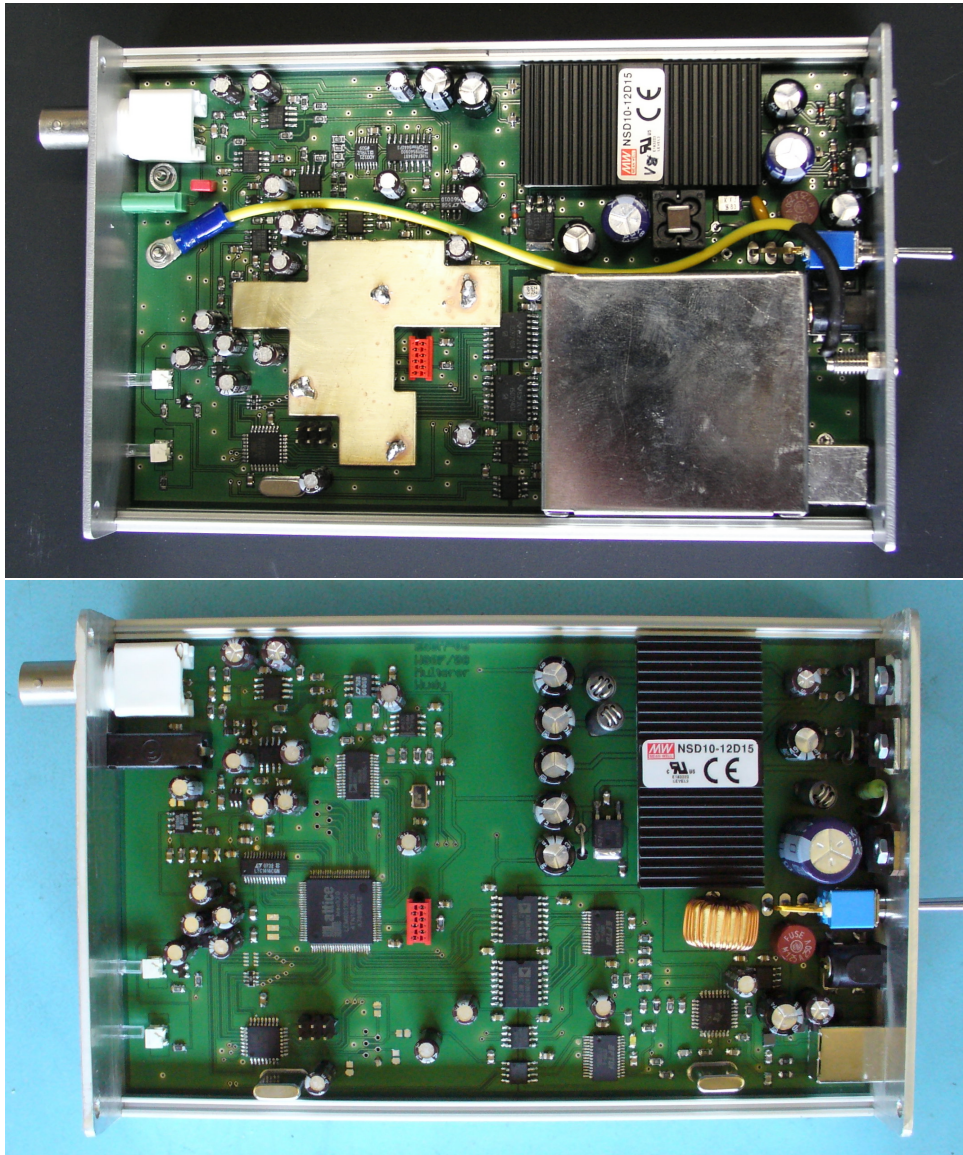


Abbildung 2.33: Quarzmikrowaage mit entfernter oberer Halbschale. Dargestellt ist der innere Aufbau mit und ohne Schirmungen gegen elektromagnetische Störungen zweier unterschiedlicher Prototypen.

rung aller Schaltkreise der Quarzmikrowaage und wird entsprechend auf den Mikroprozessor bzw. auf den PLD geladen.

2.1.3.2 Hardwarenahe Software

Die Programmierung des PLDs beruht auf mehreren Funktionen:

- Eine Anbindung an den μC zum Empfang der Messbefehle.
- Eine Anbindung an den DDS, um diesen mit schnell wechselnden Frequenzinformationen zu versorgen, um einen Frequenz-sweep schnell durchzuführen.
- Eine Anbindung an den ADC, um nach jeder neu eingestellten Frequenz die Information zu U_{rms} einzulesen und zu verarbeiten.
- Eine Anbindung an die USB-Schnittstelle, um die gewonnenen Informationen zu U_{rms} an den Computer zu versenden.
- Mehrere interne Verschaltungen, um aus dem Referenztakt des angeschlossenen Primäroszillators Betriebstakte für die einzelnen Komponenten gemäß deren Spezifikationen zu gewinnen.

Im Prinzip arbeiten zwei Funktionen parallel die gestellten Aufgaben ab. Dazu wird je eine Endlicher-Maschine¹⁹ [71] kodiert, welche die einfachen aufeinanderfolgenden Aktionen in größtmöglicher Geschwindigkeit ausführt. Die beiden FSMs haben dabei die Möglichkeit untereinander zu kommunizieren.

Die Aufgabe der ersten FSM besteht aus folgenden Schritten:

- Den DDS mit fünf aufeinanderfolgenden 8 bit Datenpaketen zu versorgen, in denen die Frequenzinformation enthalten ist. Dazu werden die verschiedenen Clock-Leitungen des DDS den Spezifikationen gemäß angesteuert. Insgesamt sind für diesen Schritt 13 Einzelschritte (states) notwendig, welche bei einer Versorgung mit einem 80 MHz Primärtakt etwa 300 ns benötigen.
- Anschließend wird etwa 75 ns gewartet, bis der DDS die neue Frequenz an seinem Ausgang bereitgestellt hat und der Quarz auf die veränderte Frequenz reagieren kann (settling).

¹⁹Die Endlicher Maschine wird im Englischen als finite state machine (FSM) bezeichnet.

- Daraufhin werden zwei Messwerte vom ADC geholt und der Mittelwert daraus gebildet. Da hierbei die Konvertierungszeiten des Wandlers berücksichtigt werden müssen, benötigt dieser Schritt etwa eine μs .
- Danach wird überprüft, ob die Messung zu Ende ist oder ob von vorne begonnen wird, einen neuen Frequenzpunkt einzustellen.
- Zuletzt wird an die zweite FSM die Anweisung gesendet, die gewonnenen Daten über die USB-Schnittstelle an den Computer zu senden. Dabei wird überprüft, ob eine eventuelle Übertragung aus einem vorhergehenden Schritt bereits abgeschlossen ist. Wenn nötig, wird auf die Vollendung des Übertragungsprozesses gewartet.

Während die erste FSM mit voller Taktgeschwindigkeit (80 MHz) läuft, ist der Takt für die zweite FSM auf 10 MHz drastisch reduziert, gemäß den Spezifikationen des FT245. Folgende Schritte werden durchgeführt:

- Auf den Abschluss der Aufgaben der ersten FSM wird gewartet.
- Falls Daten zur Übertragung anliegen, wird dies in zwei aufeinanderfolgenden Datenpaketen erledigt. Der Status der USB-Verbindung wird dabei berücksichtigt. Falls der interne Puffer des FT245 überlaufen sollte, wird die Messung kurz verzögert.
- Dieser Vorgang benötigt insgesamt etwa zwei μs .

Die beiden FSMs greifen dabei nahtlos ineinander. Ist die zweite FSM noch mit einer Übertragung beschäftigt, kann die erste FSM schon mit der Vermessung bei einer neuen Frequenz beginnen. Dies sorgt für eine besonders hohe Geschwindigkeit der Abarbeitung der Messaufgabe, da der PLD für einen Frequenz-sweep mit den vollen 80 MHz des Referenztaktgenerators mit den Bauteilen kommunizieren kann. Dies stellt wiederum eine Form des multi-threadings dar.

Beide FSMs ruhen dabei so lange, bis der Mikrocontroller die Messung initiiert. Die Initiierung geschieht dabei mit einer digitalen Leitung, an einer fallenden Spannungsflanke dieser Leitung beginnen die FSMs ihre Arbeit. Zwei weitere digitale Leitungen können dabei genutzt werden, um im PLD in einem Schieberegister Daten zu Start- und Stopfrequenz, wie auch zum Frequenzvorschub, zu hinterlegen.

Durch diese optimierten Maßnahmen im Aufbau der Hardware ist die Datenübertragung an den Computer letztlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Im Endeffekt ist daher eine Datenaufnahmerate von etwas mehr als

500000 Messpunkten pro Sekunde möglich - im Vergleich zu den konventionellen Impedanzanalyzern ist das eine Steigerung um den Faktor 10^6 .

Ein entsprechendes Programm im Mikrocontroller sorgt dabei dafür, dass die Steuerdaten vom Computer in binäre Informationen für den PLD umgerechnet werden. Weiterhin übernimmt der Mikrocontroller höhere Aufgaben, wie die Überwachung des Messaufbaus und die Amplitudeneinstellung über den DAC. Auch eine Ansteuerung eines Displays ist vorgesehen.

2.1.3.3 Bediensoftware

Die Bediensoftware verrichtet im Gegensatz zur hardwarenahen Software auf einem handelsüblichen Computer ihren Dienst. Sie agiert hierbei als Schnittstelle zwischen Mensch und Messgerät. Eine benutzerfreundliche und einfach zu bedienende graphische Oberfläche ist genauso ein Muss, wie die schnell und präzise arbeitenden Auswerteroutinen für die zurückgelieferten Daten.

Es gilt dabei immer: Das Gesamtsystem ist nur so schnell wie das Langsamste seiner Teilsysteme. Daher muss überall geschwindigkeitsoptimiert gearbeitet werden, um letztendlich die bestmögliche Effizienz zu erreichen. Hardwarenahe Software und Betriebssoftware müssen daher perfekt zusammenarbeiten.

Die grundlegende Funktionalität der Bediensoftware ist in Abbildung 2.34 sehr vereinfacht graphisch dargestellt. Sinn und Zweck ist es, dem Benutzer ein einfach zu bedienendes Werkzeug zur Steuerung der Quarzmikrowaage an die Hand zu geben. Gleichzeitig ist es jedoch von Nöten, dass Funktionalität und hohe Geschwindigkeit erhalten bleiben. Wie in der Übersichtsabbildung zu erkennen ist, erscheint nach dem Start der Software das Benutzerinterface auf dem Bildschirm des Steuerrechners, siehe Abbildung 2.35 oben.

Die Bedienoberfläche erlaubt es dem Benutzer, grundlegende Einstellungen zu tätigen und liefert alle nötigen Informationen. Im linken oberen Fenster wird das aufgenommene Spektrum mit Hilfe von roten Punkten dargestellt. Darüber wird, in blau dargestellt, die analytische Evaluierung abgebildet, welche durch einen Fit gewonnen wird.

Rechts davon ist eine Reihe von Bedienelementen angeordnet. So kann mit dem Schieberegler *Amplitude* die Anregungsamplitude des Quarzes eingestellt werden. Mittenfrequenz (*Center Freq*) und Fensterbreite des Spektrums (*Freq*

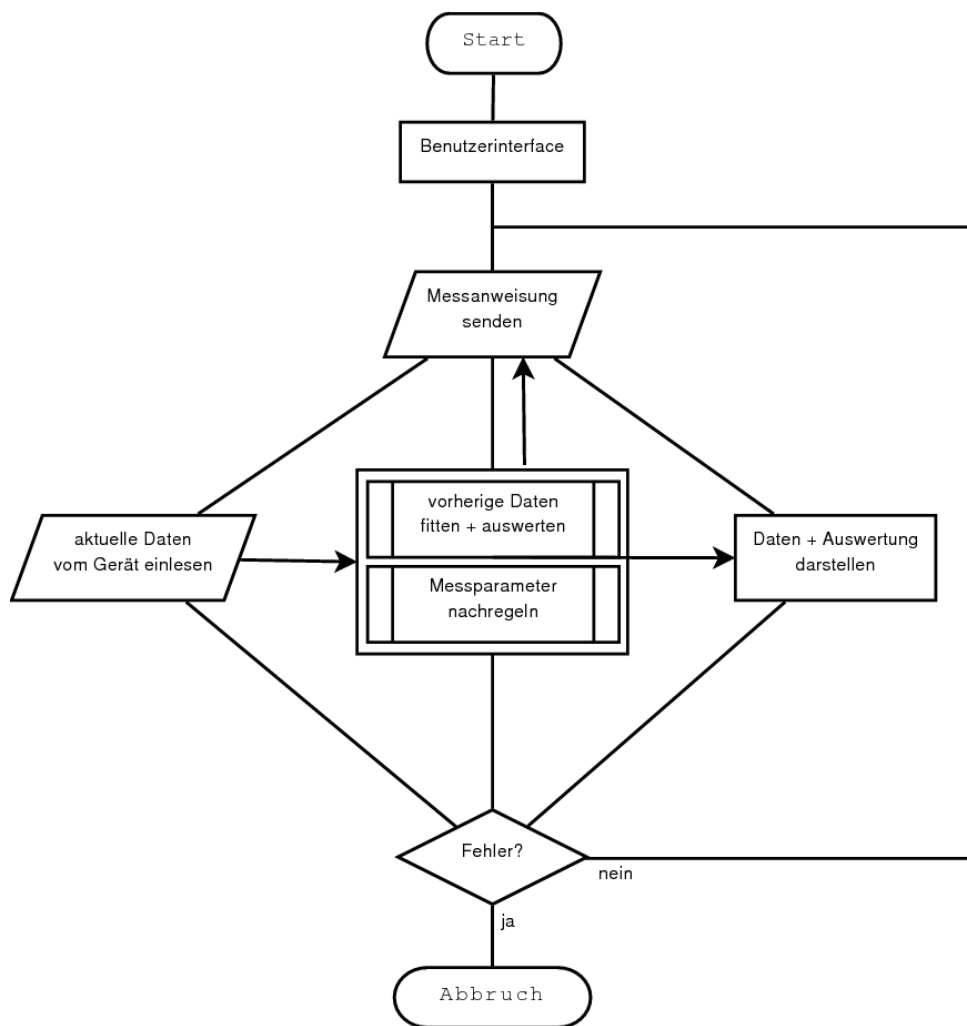


Abbildung 2.34: Stark vereinfachtes Flussdiagramm zur prinzipiellen Ansteuerung der QCM.

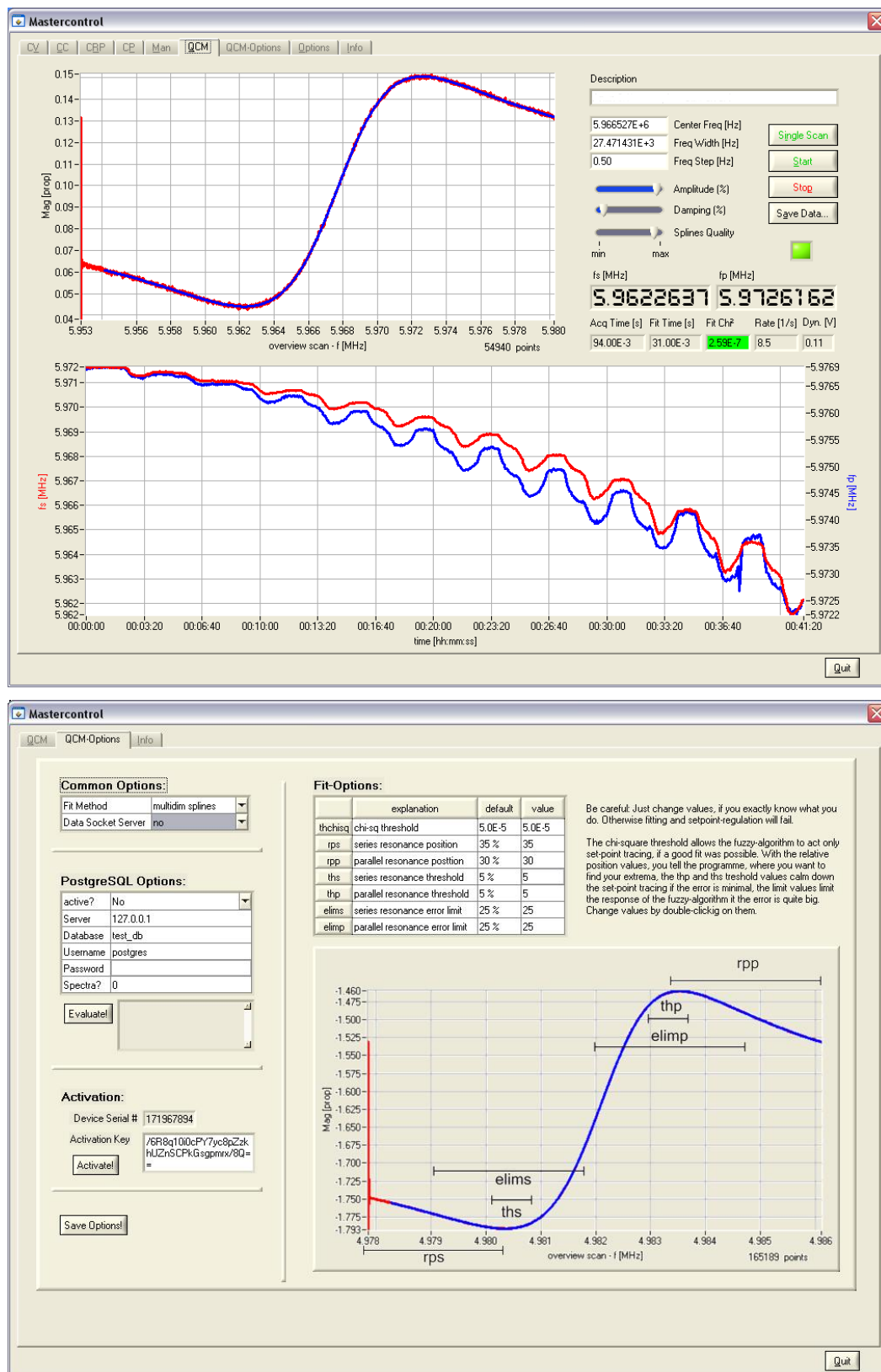


Abbildung 2.35: Oben: Bediensoftware. Unten: Optionen der Software. Details, siehe Text.

Width) können, neben der Schrittweite der Frequenz (*Freq Step*), gewählt werden. Aus diesen Parametern werden die Anzahl der Messpunkte errechnet und in einem Feld rechts unter dem Spektrum dargestellt.

Der Bedienknopf Single Scan führt mit den eingestellten Parametern einen einzelnen Scan durch und stellt die Punkte dar, ohne einen Fit durchzuführen. Durch eingeblendete Cursoren können die Parameter der Mittenfrequenz und der Fensterbreite graphisch sehr komfortabel per Mausklick weiter verfeinert werden. Ziel dabei ist es, ein Spektrum einer Mode bildschirmfüllend zu erfassen. Mit den Bedienschaltflächen Start und Stop wird daraufhin die Messung gestartet und bei Bedarf wieder gestoppt. Während der Messung werden im unteren Graphen die ermittelten Resonanzfrequenzen zeitabhängig und frei skalierend dargestellt. Rot ist dabei die Serienresonanzfrequenz ν_s und blau die Parallelresonanzfrequenz ν_p .

Weitere Informationen, wie die Aufnahmezeit (*Acq Time*), die Zeit die zum Bestimmen von ν_s und ν_p benötigt wurde (*Fit Time*), das Residualverhalten des Fits (*Fit Chi²*), die Ergebnisdatenrate (*Rate*) und die Amplitudendynamik (*Dyn*), werden als weitere Informationen für den Benutzer bereitgestellt. In diesem Beispiel wurden für die Aufnahme von 54940 Punkten im Spektrum 94 ms benötigt. Daraus resultiert rechnerisch eine Datenrate von 584000 Messpunkten pro Sekunde. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit der theoretisch ermittelten Datenrate von 500000 Messpunkten pro Sekunde überein (vgl. Seite 67) und liegt erfreulicherweise sogar darüber.

Um die Rechenleistung der modernen Computer möglichst effizient zu nutzen, wird, wie in Abbildung 2.34 angedeutet, eine Parallelisierung der Aufgaben vorgenommen. Dabei werden die Programmabschnitte

- Datenempfang vom Gerät,
- Datenauswertung (Fit) der Daten aus dem vorhergehenden Durchgang,
- Nachregelung der Messparameter und die
- Darstellung der Messdaten

parallelisiert ausgeführt (multi-threading). Diese sind als eine Instanz anzusehen, da diese Instanz nur so schnell sein kann, wie die langsamste der Unterinstanzen. Durch Setzen von Prioritäten [72] in der Abarbeitung der Programmabschnitte werden der Datenempfang und die Datenauswertung favorisiert.

Das Nachregeln der Messparameter, also die Möglichkeit des Messprogramms, auf veränderte Werte zu reagieren, z.B. auf die veränderte Mittenfrequenz und die Fensterbreite nach der Abscheidung eines Filmes, wird durch ein einfaches neuronales Netzwerk (Fuzzy-Logic [73]) bewerkstelligt. Maßgeblich dabei ist es, Bedingungen zu finden, die beiden Zielparameter ν_s und ν_p mit etwas Spielraum voll mit der vermessenen Breite des Spektrums zu erfassen. Die dazu benötigten Parameter sind im Messprogramm als Optionen einstellbar und in Abbildung 2.35 (unten) dargestellt.

Folgende Optionen werden dabei berücksichtigt:

- *thhisq*: threshold (Grenzwert) für die Nachregelung der Frequenzparameter: Liegt der Fehler des Fits (Chi-Quadrat) unter diesem Wert, wird ein Nachregeln prinzipiell ermöglicht. Wird dieser Grenzwert überschritten, muss davon ausgegangen werden, dass ein Fehler vorliegt. Die Nachregelung der Messparameter wird vorübergehend ausgesetzt.
- *rps*: resonance position of the series resonance frequency: Um diesen prozentualen Wert nahe der Startfrequenz des Spektrums soll die Serienresonanzfrequenz möglichst zum Liegen kommen.
- *rpp*: resonance position of the parallel resonance frequency: Um diesen prozentualen Wert nahe der Endfrequenz des Spektrums soll die Parallelresonanzfrequenz möglichst zum Liegen kommen.
- *ths*: threshold series resonance frequency: Dieser prozentuale Fehler um *rps* ist erlaubt und führt zu keiner Nachregelung der Messparameter.
- *thp*: threshold parallel resonance frequency: Dieser prozentuale Fehler um *rpp* ist erlaubt und führt zu keiner Nachregelung der Messparameter.
- *elims*: error limiting series resonance frequency: Diese Aktionsbegrenzung für die Nachregelung der Serienresonanzfrequenzlage limitiert die Antwort des neuronalen Netzwerkes auf einen Fehler der *rps*.
- *elimp*: error limiting parallel resonance frequency: Diese Aktionsbegrenzung für die Nachregelung der Parallelresonanzfrequenzlage limitiert die Antwort des neuronalen Netzwerkes auf einen Fehler der *rpp*.

Besonderes Augenmerk bei der Durchführung der Datenauswertung wurde auf die Art der Fitfunktion gelegt. Nach vielen Versuchen stellte es sich als besonders zuverlässig und schnell durchführbar heraus, eine Padé-Approximation [74, 75,

76] quadratisch-kubischer Natur [77, Kap. 4.8.1.2.9] zu verwenden.

$$y = \frac{P(\nu)}{1 + Q(\nu)} = \frac{A + B\nu + C\nu^2}{1 + D\nu + E\nu^2 + F\nu^3} \quad (2.24)$$

Durch Pseudolinearisierung

$$y = P(\nu) - Q(\nu) \cdot y \quad (2.25)$$

kann eine Form gefunden werden, welche sich durch lineare Ausgleichsrechnung optimieren lässt, um die Parameter zu bestimmen.

Die mit Hilfe dieser Parameter zurückgerechnete Funktion wird graphisch über die gemessenen Punkte gelegt und hinsichtlich der Lagen des Minimums und Maximums untersucht, um damit die Serienresonanzfrequenz (ν_s) und Parallelresonanzfrequenz (ν_p) zu ermitteln.

Vorteile dieser linearen Methode, im Vergleich zu nicht-linearen Methoden unter Verwendung der BVD-Näherung und ihrer Abkömmlinge [34], bestehen hinsichtlich Einfachheit, Zuverlässigkeit und Schnelligkeit. Das Fitten der gewonnenen Daten unter Verwendung der gewöhnlichen nicht-linearen Levenberg-Marquardt oder Simplex-Algorithmen bedingt eine sehr gute Kenntnis der verwendeten Startparameter. Der Fit selbst reagiert äußerst empfindlich auf den verwendeten Frequenzbereich, ist algorithmisch durch die hohe Anzahl der Parameter bedingt sehr langsam und Fehlverhalten, auch in Bezug auf die Konvergenz, können praktisch immer auftreten [34].

All dies macht letztlich die Verwendung eines linearen Algorithmus obligatorisch, zumal die Datenrate der Fitergebnisse nur von der Zahl der Messpunkte abhängig ist, da keine Iterationen benötigt werden.

Da für diese Art der Ausgleichsrechnung keine vorgefertigten Klassenfunktionen der Entwicklungsumgebung zur Verfügung stehen, wurde unter Anlehnung an die Numerical Recipes [78] der Code (siehe Listing 2.1) selbst laufzeitoptimiert entwickelt²⁰.

²⁰Auch mit Hilfe von Herrn Prof. Schmeer, dem für die Bereitstellung seiner Maple-Programme sehr gedankt sei.

Listing 2.1: Vereinfachter Algorithmus der linearen Ausgleichsrechnung

```

int padefitscan()
{
    // Zeiger auf Matrix und transponierte Matrix:
    double *Fa, *Fat;
    // Zeiger auf Array normalisierter x-Werte:
    double *xnorm;
    // Laufvariable:
    unsigned int point;
    // Matrices:
    double Fnorm[36], Fnorminv[36], rs[6];
    // Parametermatrix:
    double a[6];

    // Speicher holen
    Fa = (double*)malloc(sizeof(double)*6*qcmscan[fitmem].
        fitpoints);
    Fat = (double*)malloc(sizeof(double)*6*qcmscan[fitmem].
        fitpoints);
    xnorm = (double*)malloc(sizeof(double)*qcmscan[fitmem].
        fitpoints);

    // x-Werte normalisieren, damit Anzahl der Stellen ausreicht
    for (point = 0; point < qcmscan[fitmem].fitpoints; point++)
    {
        xnorm[point] = (qcmscan[fitmem].freqfit[point] - qcmscan[
            fitmem].freqfit[0]);
    }

    // Ableitungen:
    // Daten in die transponierte Matrix (transponiert) einfüllen
    // umstaendlich, ist aber schneller
    for (point = 0; point < qcmscan[fitmem].fitpoints; point++)
    {
        Fat[point]
            = 1.0;
        Fat[point+qcmscan[fitmem].fitpoints]
            = xnorm[point];
        Fat[point+2*qcmscan[fitmem].fitpoints]
            = pow(xnorm[point],2);
        Fat[point+3*qcmscan[fitmem].fitpoints]
            = (xnorm[point])*qcmscan[fitmem].magfit[point]*(-1);
        Fat[point+4*qcmscan[fitmem].fitpoints]
            = pow(xnorm[point],2)*qcmscan[fitmem].magfit[point]*(-1);
        Fat[point+5*qcmscan[fitmem].fitpoints]
            = pow(xnorm[point],3)*qcmscan[fitmem].magfit[point]*(-1);
    }

    // Loesen Gleichungssystem:
    // Transponieren, Fat->Fa
    if(
        Transpose(Fat, 6, qcmscan[fitmem].fitpoints, Fa)
        != NoAnlysErr)
    return(1);
}

```

```
// Multiplizieren, ergibt Fnorm
if(
    MatrixMul(Fat, Fa, 6, qcmscan[fitmem].fitpoints, 6, Fnorm)
    != NoAnlysErr)
return(1);

// Invertieren, ergibt Fnorminvers
// Cholesky-Decomp da Matrix positiv-definit
if(
    GenInvMatrix(Fnorm, 6, 0, Fnorminv)
    != NoAnlysErr)
return(1);

// Multiplizieren, ergibt rechte Seite
if(
    MatrixMul(Fat, qcmscan[fitmem].magfit, 6, qcmscan[fitmem].
        fitpoints, 1, rs)
    != NoAnlysErr)
return(1);

// Multiplizieren, ergibt Ergebnisfeld
if(
    MatrixMul(Fnorminv, rs, 6, 6, 1, a)
    != NoAnlysErr)
return(1);

// in a stehen jetzt die Parameter

// jetzt noch die Punkte der Fitfunktion ausrechnen
// Speichern in globaler Variable
for(point = 0; point < qcmscan[fitmem].fitpoints; point++)
{
    qcmscan[fitmem].magcalc[point]=
        padefunktion(xnorm[point], a);
}

// Speicher freigeben
free(Fa);
free(Fat);
free(xnorm);
Fa = Fat = xnorm = NULL;

return(0);
```

Dennoch wurde die Möglichkeit getestet, die gewonnenen Parameter nicht-linear nachzubessern [7]. Abbildung 2.36 zeigt ein typisches Spektrum aus 53000 Messpunkten, welches innerhalb von etwa 100 ms aufgenommen wurde. Die zuvor dargestellte lineare Ausgleichsrechnung wurde dabei dazu benutzt, die Startparameter für die daraufhin ausgeführte nicht-lineare Methode nach Gauß-Newton [78] zu liefern.

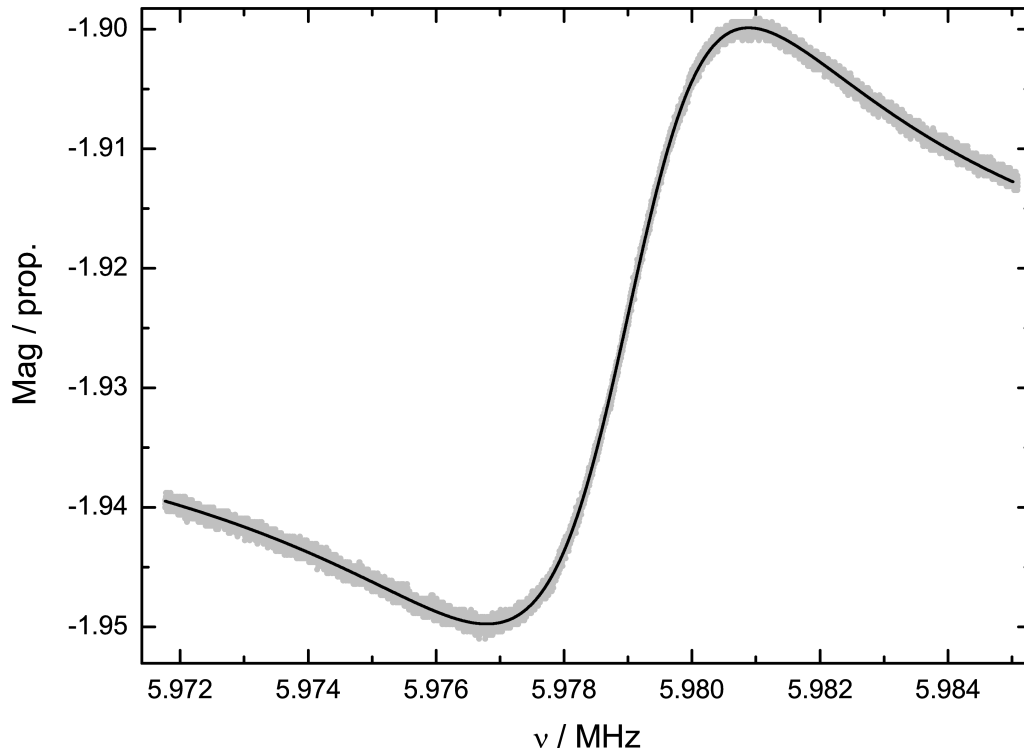


Abbildung 2.36: Typisches Spektrum. Details, siehe Text.

Es stellte sich heraus, dass sich innerhalb zweier Iterationen (Änderungsschwelle von $\chi^2 < 0,01 \%$) zwar der Wert der statistischen Signifikanz von $1,01 \cdot 10^{-7}$ auf $0,95 \cdot 10^{-7}$ um etwa 6 % verbesserte, die Lage der Extrema sich jedoch nur im unteren ppm-Bereich änderte. Der lineare Fit dauerte dabei 44 ms, der nicht-lineare Fit benötigte etwa 100 ms zusätzlich auf einem (zur Zeit) sehr leistungsfähigen Computersystem, ausgestattet mit einem AMD Athlon X2 64 6500.

Dieses Verhalten wird dynamisch während eines Abscheideversuches, auf den hier nicht näher eingegangen wird, untersucht. Durch Auftragung der Differenz der nach beiden Methoden gewonnenen Serienresonanzfrequenzen ($\nu_{s,lin} - \nu_{s,nonlin}$) zeigen sich nur bei großen Massenänderungen leichte Abweichungen im Bereich von etwa 10 Hz, siehe Abbildung 2.37. Bei einer Gesamtfrequenzänderung im Bereich von 6 kHz ist dieser Fehler vollkommen tolerabel, zumal eine dritte Vergleichsmethode fehlt, um eine Aussage über die Richtigkeit zu erhalten. Die gewonnenen Vorteile des linearen Fits machen die Nachteile des nicht-linearen Verfahrens vollkommen wett.

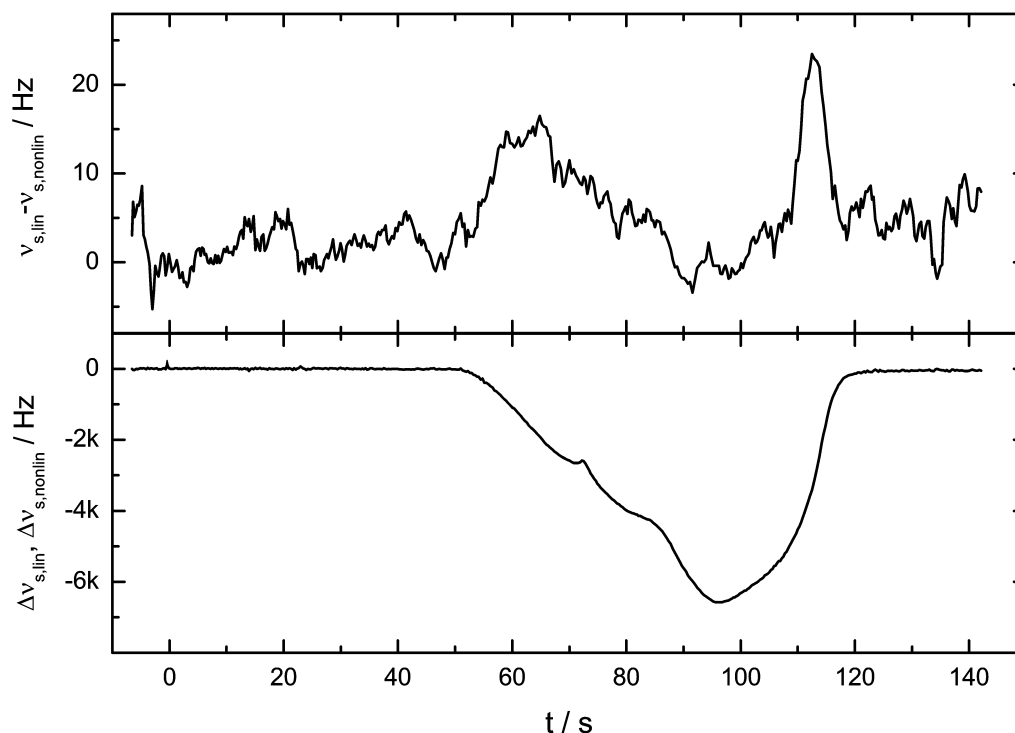


Abbildung 2.37: Vergleich zwischen linearer und nicht-linearer Fitmethode. Details, siehe Text.

2.1.3.4 Weitere Funktionen der Software

Weitere Funktionen der Bediensoftware lassen sich in Abbildung 2.35 (unten) erkennen. Um die Möglichkeit zu schaffen, die von der Bediensoftware errechneten Parameter, wie die Resonanzfrequenzen, aber auch die Messzeitpunkte, die Standardabweichung und die Parameter der Padé-Approximation, digital anderen Programmen zur Verfügung zu stellen, sind zwei Software-Datenschnittstellen implementiert worden:

- Ein NI²¹ Data Socket Server [79]: Durch die Verwendung eines proprietären Netzwerkprotokolls ist es möglich, über eine bestehende Netzwerkverbindung (auch über das Internet) aktuelle Messdaten abzurufen. Dies ermöglicht es Fremdanwendungen in einfacher Art und Weise auf die Messdaten einer laufenden Messung zuzugreifen und auf den Messablauf steuernden Zugriff zu tätigen. Vor allem in Hinsicht auf Fremdanwendungen, welche unter Zuhilfenahme von NI LabVIEW²² entwickelt wurden, ist die-

²¹NI: National Instruments, US-amerikanische Firma, spezialisiert auf die software- und hardwaremäßige Lösung von Mess- und Steuerungsproblemen.

²²Graphisches Programmiersystem der Firma NI, quasi Industrie- und Laborstandard.

se Schnittstelle ein einfach einzubindendes Hilfsmittel.

- Eine Datenbankschnittstelle zum freien objektrelationalen Datenbanksystem PostgreSQL [80] stellt die Möglichkeit bereit, die gewonnenen Messdaten sofort nach ihrer rechnerischen Auswertung in eine Messdatentabelle einzutragen. Von dort aus können andere Prozesse und Programme auf die Daten mit geringster Zeitverzögerung zugreifen. Zusätzlich bietet die Datenbankschnittstelle die Möglichkeit, neben den ausgewerteten Messdaten, auch die Rohdaten, also das komplett aufgenommene Spektrum, in einer separaten Tabelle zu hinterlegen. Da dabei Unmengen an Daten anfallen, ist es sinnvoll, nicht jedes vermessene Spektrum auf diese Weise aufzuzeichnen. In Anhang B sind die relationalen Beziehungen innerhalb dieser Datenbankanbindung weiter dargestellt.

2.1.4 Messzelle

Das grundlegende Problem beim Aufbau einer Messzelle, geeignet für die Verwendung an flüssigen Medien, ist, dass die Elektroden des Quarzsensors sowohl von der Oberseite als auch von der Unterseite kontaktiert werden müssen. Will man eine Seite des Quarzes, also die sensorisch aktive Seite (ab jetzt Oberseite genannt), in Kontakt mit einem flüssigen Medium bringen, ist die Notwendigkeit, von beiden Seiten elektrisch kontaktieren zu müssen, besonders hinderlich, da ein zuverlässig dichtes Zelldesign aufgebaut werden muss.

Die Firma Maxtek behilft sich bei ihren Eintauchsensoren damit, dass sie die Elektroden der Oberseite um die äußere Kante des Quarzes herumführt und diese damit von der anderen Seite (Unterseite) her zugänglich macht, siehe Abbildung 2.38. So können beide Elektroden von der Unterseite her kontaktiert werden, während an der Oberseite durch eine angepresste Dichtung die Dichtigkeit gegen den kontaktierten Aufbau gewährleistet wird, siehe Abbildung 2.39. Der Prozess zum Umkontaktieren durch Sputtern ist jedoch so aufwändig, dass er von Spezialherstellern nur für große 1 Zoll Quarze durchgeführt wird. Die Kosten für diese Sensorquarze bewegen sich daher im Rahmen zwischen 50 und 100 Euro pro Stück, unverhältnismäßig hoch, verglichen mit den Preisen für 0,55 Zoll Quarze ohne Umkontaktierung, welche pro Stück gerade einmal einige Euro kosten. Diese Quarze können als Wegwerfgut nach Gebrauch ohne Kostendruck durch frische Quarzsensoren ersetzt werden.

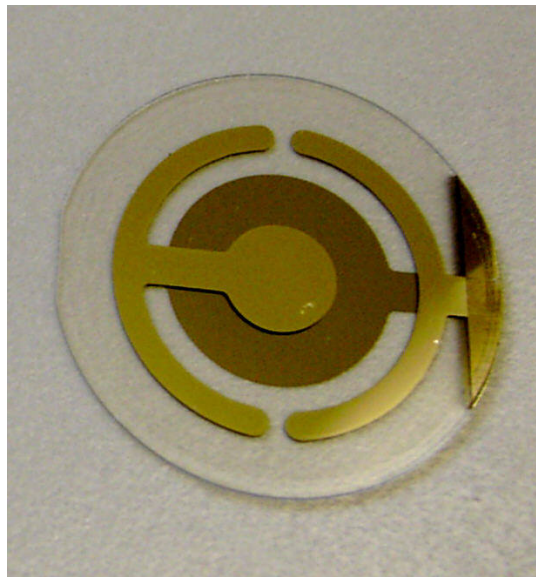


Abbildung 2.38: Maxtek Quarz mit 1 Zoll Durchmesser. Der Quarz kommt auf seiner Oberseite zu liegen. Am rechten Rand erkennt man die umkontaktierte Elektrode, um die Elektrode der Oberseite auf der Unterseite elektrisch zugänglich zu machen.

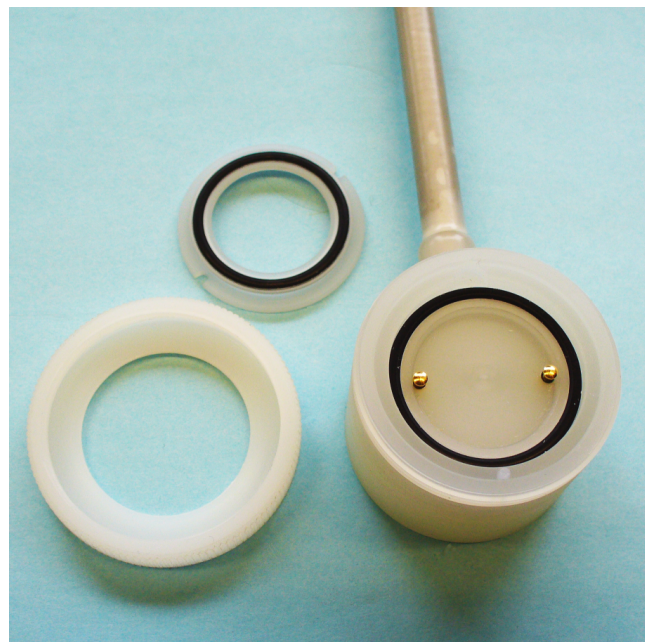


Abbildung 2.39: Eintauchhalter der Firma Maxtek. Die Dichtigkeit wird durch zwei O-Ringe gewährleistet. Vergoldete Kontaktfedern stellen die elektrische Verbindung her.

Eine Möglichkeit, diese günstigen Quarzsensoren zu verwenden, besteht darin, den Quarz in ein Loch in der Messzelle einzukleben. Derartig aufgebaute Messzellen finden sich in der Literatur bis heute [81, 82]. Nachteilig gestaltet sich jedoch die Tatsache, dass der Quarz bei einem Wechsel umständlich aus der Zelle ausgebrochen werden muss. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist, dass bei Verwendung organischer Medien der Kleber am Übergang zwischen Messzelle und Quarzsensor potentiell gelöst werden kann, mit der Folge der Verunreinigung der Messlösung. Ein chemisch inerte Aufbau eines Quarzhalters, mit der Möglichkeit, den Quarz ohne zerstörerischen Eingriff [83, 84] wechseln zu können, ist daher von Nöten.

Der prinzipielle Aufbau einer eigens entwickelten Messzelle für die Verwendung günstiger Quarze mit einem Durchmesser von 0,55 Zoll ist in Abbildung 2.40 dargestellt. Diese Zellkonstruktion besteht aus einem mit B gekennzeichneten

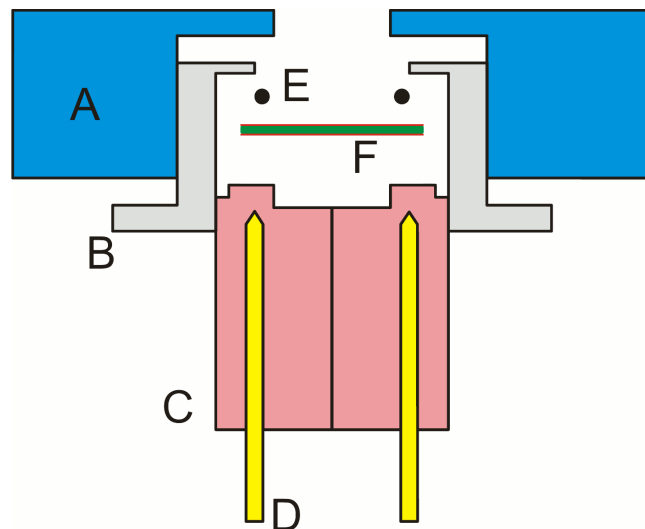


Abbildung 2.40: Explosionszeichnung der Messzelle: Chemisch inertes Material (A) der Messzelle, Edelstahlsitz (B), einschraubbarer Stempel (C), Federkontakte (D), elastischer Dichtring (E), Quarzsensor (F) mit Elektroden.

Sitz aus Edelstahl. Dieser Sitz wird in der Messzelle (A) bündig eingesetzt, welche üblicherweise aus einem inerten Kunststoff gefertigt ist, wie PTFE (Teflon), PCTFE (KEL-F), Poly(propylen) (PP) oder Poly(ethylen) (PE). Dabei ist die ausgesparte Öffnung des Edelstahlsitzes größer als die der runden Öffnung der Messzelle. Der Durchmesser der Öffnung des Edelstahlsitzes beträgt 11 mm, gerade ausreichend um einen mit E bezeichneten O-Ring aufzunehmen.

Auf diesen O-Ring²³ wird der Quarzsensor (F) mit seinen Elektroden mittig aufgelegt. Mit einem in den Edelstahlsitz einschraubbaren Stempel (C) aus einem elektrisch isolierenden Material (PVC, PEEK) wird flächig auf den Quarz gedrückt und dadurch der darunterliegende O-Ring zusammengepresst. Dabei kontaktiert die Oberseite des Sensorquarzes den leitfähigen VA-Stahl, während gleichzeitig der O-Ring mit dem Material der Messzelle (A) für einen flüssigkeitsdichten Abschluss sorgt. Die Unterseite des Quarzes wird elektrisch kontaktiert, indem durch den Stempel von außen federnde Kontakte (D) eingeschraubt werden. Durch die Verwendung von zwei Kontaktfedern kann auf einfache Weise der Erfolg der Kontaktierung überprüft werden, indem der elektrische Durchgang über die beiden Federkontakte überprüft wird. Der Quarz wird schließlich elektrisch zwischen Edelstahlsitz und Federkontakte mit der Quarzmikrowaage kontaktiert.

Beim Zerlegen der Messzelle muss unbedingt darauf geachtet werden, dass zuerst die Federkontakte aus dem Stempel ausgeschraubt werden, bevor der Stempel selbst aus dem Edelstahlsitz herausgeschraubt wird. Ansonsten schleifen die Federkontakte über die rückseitige Elektrode, folglich kommt es zur Zerstörung der Kontakte. Sollte der Quarz an dem O-Ring kleben bleiben, darf der Quarz nicht punktuell belastet werden, z.B. bei dem Versuch, mit einer Pinzette den Quarz zu lockern. Ein Anlegen eines leichten Überdruckes in der Zelle, z.B. durch die Verwendung von vorsichtig dosierter Pressluft hilft, den Quarz aus der Halterung zu entfernen. Die Arbeitsfläche sollte dabei mit etwas Zellstoff gepolstert sein, so dass der Quarz nicht zerbricht, sobald er sich löst. Danach steht der Quarz unbeschädigt für weitere ex-situ Untersuchungen zur Verfügung, wie z.B. einer Strukturaufklärung per AFM, XPS, Elektronenmikroskopie oder anderen Formen der Oberflächenanalytik.

Durch diese Anordnung wird es ermöglicht, sehr günstige 0,55 Zoll Quarze ohne Verkleben zu verwenden. Diese Quarze lassen sich sehr einfach im Fachhandel beziehen, siehe Tabelle 2.4.

Die Federkontakte sind von der Firma Bürklin (München) unter der Bestellnummer *12 H 2024* zu beziehen. O-Ringe aus Kalrez können über die Firma Höfert (Ammersbek) unter der Bestellnummer *146031* erworben werden.

²³10 mm Innendurchmesser, 1 mm Stärke

Lieferant	Material	Bestell-Nr.	Preis / €
Beamtec	Gold, 6 MHz	M-103220	4,83
	Gold, 5 MHz	M-103222	4,83
	Platin, 5 MHz	M-103250-x03	7,00
Eller	Al, 6 MHz	8020914942	3,45
	Gold, 6 MHz	706031905	3,19
	Ag, 6 MHz	706031911	3,45

Tabelle 2.4: Bezugsquellen der 0,55 Zoll Quarze im AT-cut. Preise Stand Febr. 2009.

2.1.5 Rauschmessungen

Um Aussagen über die Messgenauigkeit und die Auflösung der Quarzmikrowaage in Abhängigkeit des verwendeten Quarzsensors zu gewinnen, werden Leermessungen an einem Maxtek 1 Zoll Quarz und an einem 0,55 Zoll Quarz in den oben vorgestellten Haltern über je eine Stunde an destilliertem Wasser mit der hier vorgestellten QCM durchgeführt.

Die Messdaten (ν_s, t) werden anschließend numerisch differenziert. Dies entspricht dem Verhalten eines Hochpassfilters. Die erhaltenen Frequenzsprünge werden daraufhin anhand der Häufigkeit ihres Auftretens in 0,2 Hz-Schritten untersucht. Die relative Häufigkeitsverteilung ist in Abbildung 2.41 dargestellt. Eine gaußartige Verteilung ist zu erkennen.

Als Rauschgröße [85] wird dabei der Wert der Halbwertsbreite der Gaußkurve herangezogen. Für den 1 Zoll Quarz ergibt sich damit ein Rauschen von 0,5 Hz, für den 0,55 Zoll Quarz ein Rauschen von 6,9 Hz. Für den 0,55 Zoll Quarz mit 6 MHz Grundfrequenz, der in allen folgenden Messungen verwendet werden wird, ergibt sich entsprechend der Annahmen für den Kalibrierfaktor nach Sauerbrey (vgl. Seite 30 ff.) eine effektive Massenauflösung von etwa 30 ng oder besser.

Neben einem Vergleich der Sensorquarze ergibt ein Vergleich des hier vorgestellten Gerätes mit der käuflich zu erwerbenden Quarzmikrowaage RQCM der Firma Maxtek (siehe Anhang A, Oszillatoren) einen Rauschwert von 3,2 Hz für den 1 Zoll Quarz. Für den Quarzsensor mit 0,55 Zoll ist diese Methode nicht anwendbar, da eine zuverlässige Funktion nicht bewerkstelligt werden kann.

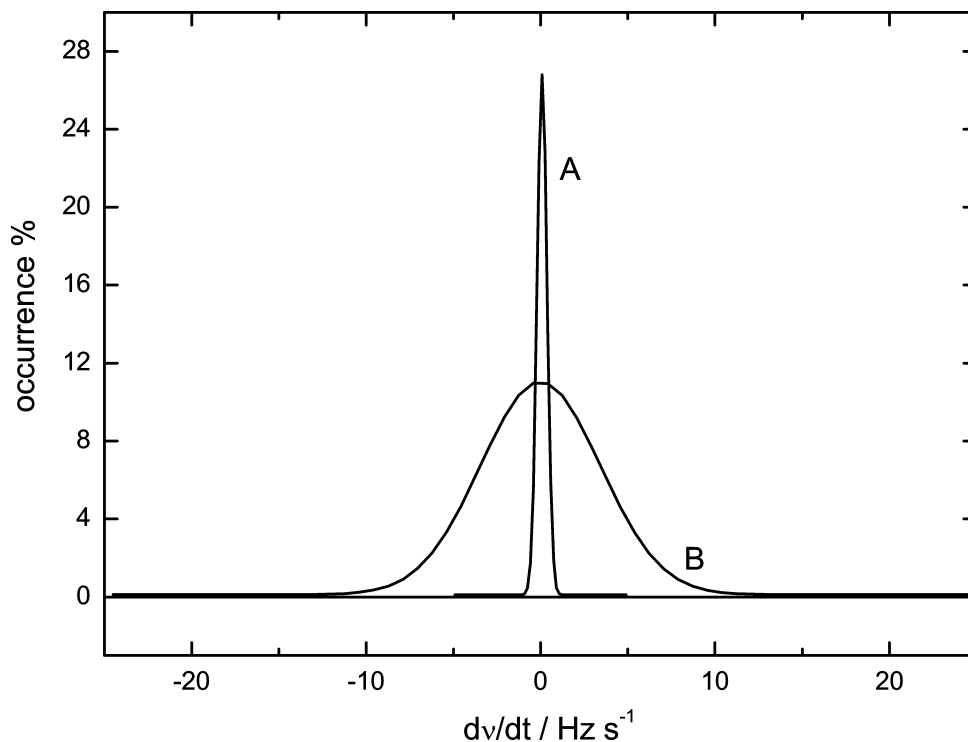


Abbildung 2.41: Rauschverhalten eines 1 Zoll (A) und eines 0,55 Zoll (B) Quarzes im Vergleich.

2.1.6 Parameter

Die Parameter und Kennzeichen der neuen FIS-QCM können wie folgt zusammengefasst werden:

- Das Verfahren und die Messelektronik sind geeignet für stark und sehr stark bedämpfte Quarze.
- Es ist keine manuelle Kompensation der parasitären Kapazität (wie bei Oszillatorschaltungen zwingend nötig) notwendig.
- Die Anregungsamplitude ist frei vom Messprogramm aus einstellbar.
- Das Verfahren und die Messelektronik sind geeignet für Arrays von Quarzen verschiedener Grundfrequenz, dies ist bei Oszillatorschaltungen prinzipiell bedingt nicht möglich.
- Das Überwachen des Impedanzverlaufs ist während der Messung möglich. Dies erlaubt Rückschlüsse auf Dämpfung und Signalqualität.
- Die Resonanzfrequenzen können mittels eines Softwarealgorithmus bestimmt werden.

- Die Messelektronik ist, durch Anpassen der Software, flexibel einsetzbar, ohne dass Hardwareänderungen vorgenommen werden müssen.
- Ein kostengünstiger Aufbau mit Standardkomponenten wird ermöglicht.
- Das Messgerät zeichnet sich durch geringe Abmessungen (160x100 mm Platine) aus.
- Der Quarzausgang ist DC-entkoppelt für EQCM-Messungen.
- Die Messelektronik und der auswertende Computer sind über ein schnelles USB-Interface mit Massentrennung gekoppelt.
- Eine graphische Steuersoftware zur intuitiven und benutzerfreundlichen Bedienung ist bereitgestellt und einfach zu modifizieren.
- Es sind hohe Messgeschwindigkeiten möglich, Scanraten bis über 500 kS/s.
- Es ist eine hohe technische Frequenzauflösung von etwa 20 mHz möglich.

2.1.7 Rolle der Longitudinalentfaltung

Befindet sich der Sensorquarz im Boden einer mit einer Flüssigkeit bedeckten Messzelle, kommt es, wie in Abbildung 2.42 dargestellt, zu einer Oszillation [86] der Serienresonanzfrequenz (und auch der Parallelresonanzfrequenz) mit einer sehr großen Zeitkonstante, vor allem wenn die Messzelle nicht mit einem Deckel verschlossen ist.

Diese Messung wurde mit einem 0,55 Zoll Messquarz mit 5 MHz Grundresonanzfrequenz und Goldelektroden aufgenommen. Die mit Wasser gefüllte Zelle wurde in unverschlossenem Zustand in einen Thermostatenmantel gestellt. Der Thermostatenmantel wurde mit einem Thermostaten der Firma Lauda (Königshofen) vom Typen RK 8 KP - Edition 2000 mit dem Silikonöl Baysilon M5 als Temperiermedium thermostatisiert. Die Periodendauer der zyklischen Resonanzfrequenzveränderung liegt im Bereich von 11660 und 11960 s. Die relative Serienresonanzfrequenzänderung steigt dabei mit einer Rate von 550 bis 650 Hz/s an und fällt daraufhin mit etwa 5000 Hz/s wieder ab, dabei unterbrochen von einem kleinen Zwischenanstieg.

Longitudinalwellen [87], die sich senkrecht zum Quarzoszillator in der Flüssigkeit ausbreiten und an der Phasengrenze Wasser/Luft reflektieren, verursachen diese Erscheinung. Gründe für die Entstehung der Longitudinalwellen sind in dem Beitrag von longitudinalen Schwingungsmoden, Biegeschwingungen des

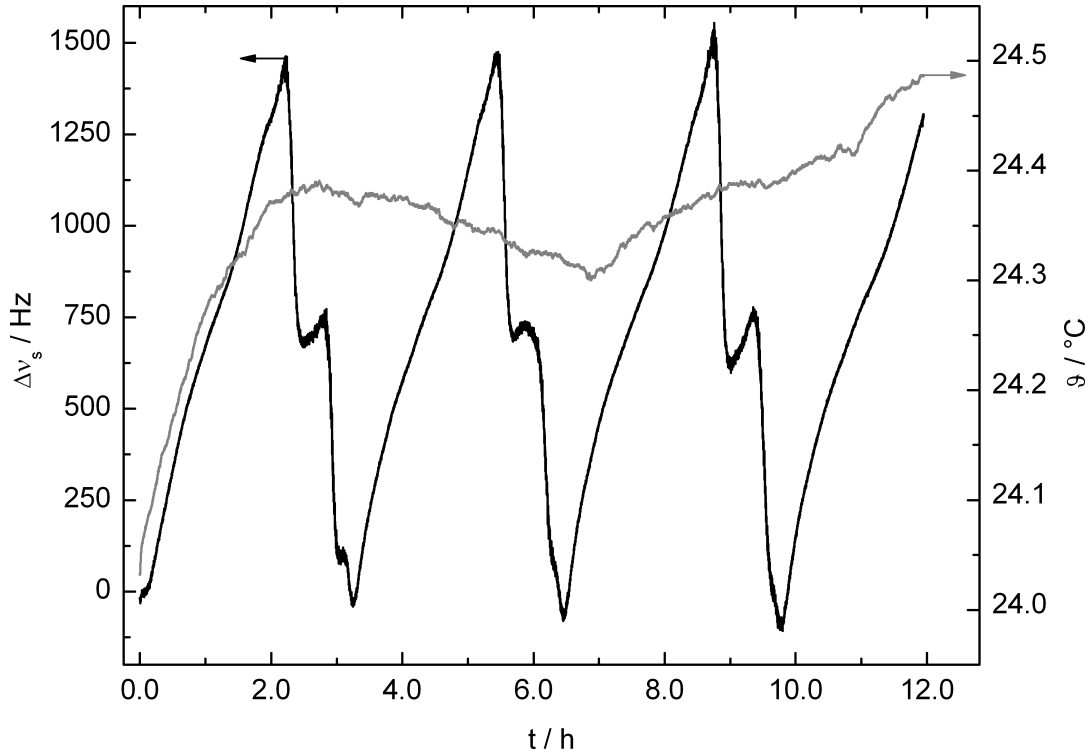


Abbildung 2.42: Aufnahme der Grundlinie bei geöffnetem Zellendeckel.

Oszillators [87] oder auch in dem nicht gleichmäßigen Geschwindigkeitsprofil des Quarzes in radialer Ausbreitungsrichtung [88] zu suchen.

Bereits Martin [89] beobachtete Kurvenverläufe, ähnlich denen, wie in Abbildung 2.42 gezeigt, indem er in einer ähnlichen Anordnung eine Glasplatte im Abstand von etwa 1 cm lotrecht zum Quarz in 375 μm -Schritten bewegte. Die Überlagerung der zur Phasengrenze hinlaufenden Welle mit der an der Glasplatte reflektierten Welle verursacht ein Interferenzverhalten in Abhängigkeit von der zurückgelegten Wegstrecke. Die Longitudinalwellen durchlaufen dabei die gesamte Höhe h der Flüssigkeitssäule zweimal, so dass im Extremfall eine destruktive oder eine konstruktive Überlagerung im Abstand von $\lambda_c / 2$ auftritt, es gilt:

$$h = n \cdot \frac{\lambda_c}{2}, n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.26)$$

Mit Gleichung 2.2 wurde der Zusammenhang zwischen Wellenlänge der Longitudinalwelle λ_c , Ausbreitungsgeschwindigkeit v_Q und Frequenz f schon eingeführt, $v_Q = \lambda_c \cdot f$. Lin und Ward [87] erreichten mit einem vergleichbaren Aufbau, eine Glasplatte wird mit einem Mikropositionierer in Schritten von 2,5 bis 10 μm bewegt, ähnliche Kurvenverläufe, wie die in Abbildung 2.42 zeigten. Sie er-

mitteln eine Wellenlänge für die Longitudinalwelle von 304 μm . Schneider und Martin [90] benutzten in ihrem Aufbau statt der Glasplatte eine Siliziumscheibe und ermittelten eine Wellenlänge von 300 μm . Die darin enthaltenen Interferenzmuster entsprechen noch mehr den Ergebnissen aus Abbildung 2.42.

In Analogie zu den Versuchen, in denen der Phasengrenzenabstand per Mikropositionierer eingestellt wurde, wurde untersucht, ob der Phasengrenzenabstand durch Einstellen der Höhe der Flüssigkeitssäule über dem Sensorquarz zuverlässig variiert werden kann und sich die daraus resultierende Wellenlänge der Longitudinalwelle bestimmen lässt.

Dazu wurde die zu einem Drittel mit destilliertem Wasser gefüllte Eintauchzelle mit einem Deckel dicht verschlossen. Der Aufbau der Eintauchmesszelle ist in Abbildung 2.43 dargestellt. Der Boden, welcher es ermöglicht, den Quarz wasserdicht elektrisch zu kontaktieren, ist in Abbildung 2.44 gezeigt.

Eine kleine Öffnung wurde mit einem Septum freigehalten, um Flüssigkeitszugaben zu ermöglichen. Die Zelle wurde in einen Wasserthermostaten vom Typ CS der Firma Lauda eingehängt und auf 25,2 $^{\circ}\text{C}$ temperiert. Um die Übertragung der Vibrationen der Wasserpumpe des Thermostaten auf die Messzelle und die damit verbundenen Schwankungen der Höhe der Wassersäule zu verringern, wurde die Zelle im Thermostaten von oben gegen ausgelegtes Moosgummi gepresst.

Durch Zugabe kleiner Wassermengen mit einer Eppendorf-Pipette durch das Septum wird die Höhe der Wassersäule erhöht. Der Innendurchmesser d der Glaszelle beträgt 51,6 mm, so dass sich Volumenzugaben V in Höhenänderungen der Flüssigkeitssäule umrechnen lassen:

$$\Delta h = \frac{4V}{d^2\pi} \quad (2.27)$$

Zugaben von 30 μL (14 μm) erlaubten keine klare Bestimmung der Wellenlänge der Longitudinalwelle, da die Skalierung zu grob gewählt wurde. Auch Zugaben von 20 μL (9,6 μm) konnten nicht überzeugen, so dass die Zugaben auf 9 μL (1,0 μm) reduziert wurden. Alle 200 s wurden nach erfolgter Zugabe der Mittelwert der Resonanzfrequenzänderung, deren Standardabweichung und die Temperatur über 200 s bestimmt. Die Standardabweichung schwankt im Bereich zwischen 5 und 10 Hz. Eine Auftragung der Änderung der Resonanzfrequenz gegen die mit Formel 2.27 bestimmte Höhenänderung der Wassersäule ist in Abbildung 2.45 gezeigt.

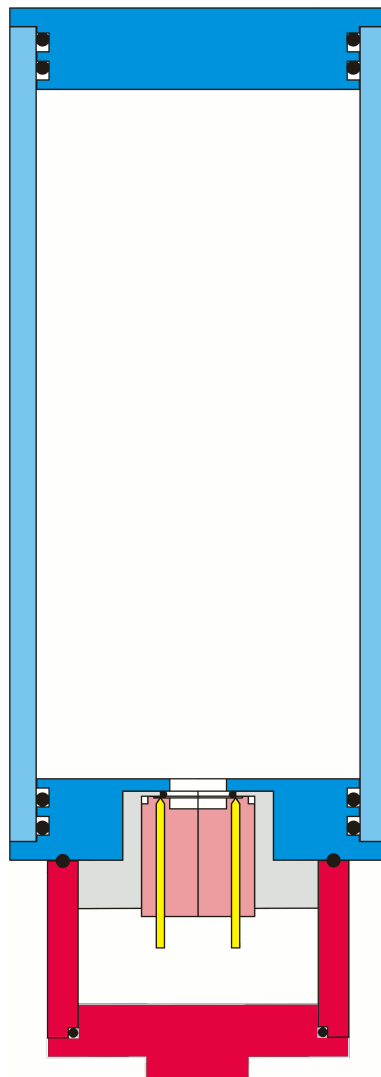


Abbildung 2.43: Prinzip der wasserdichten Eintauchmesszelle.

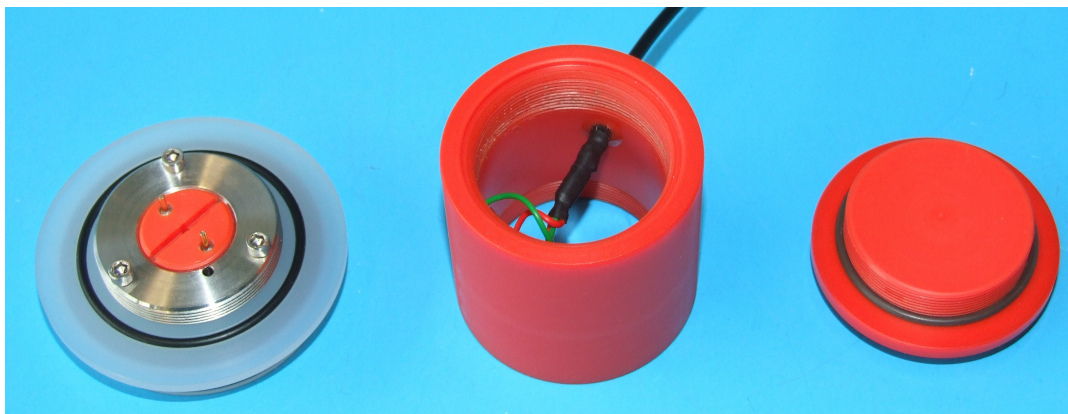


Abbildung 2.44: Boden der Eintauchmesszelle zur wasserdichten elektrischen Verbindung der Quarzanschlüsse.

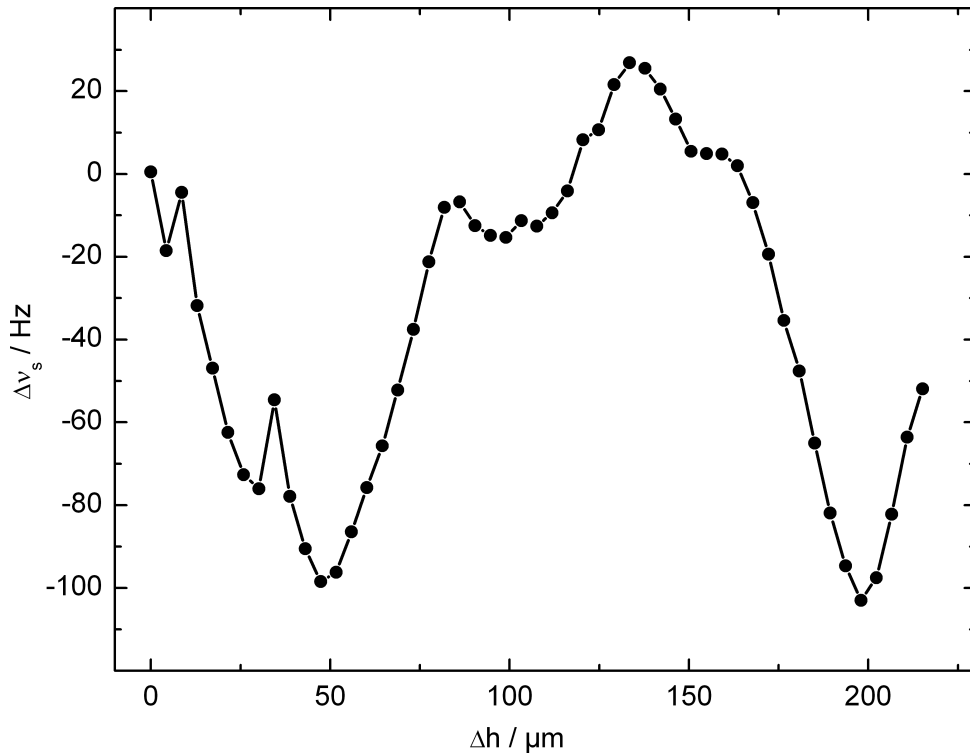


Abbildung 2.45: Bestimmung der Wellenlänge der Longitudinalwelle bei 9 μL Einzelzugaben.

Die Minima sind bei 47 μm und bei 198 μm klar zu erkennen. Aus diesem Abstand ergibt sich nach Formel 2.26 eine Wellenlänge der Longitudinalwelle von 302 μm . Dieses aus der Grenzschicht Wasser/Luft gewonnene Ergebnis stimmt mit den obigen Literaturwerten von 304 und 300 μm sehr gut überein, die an der Grenzschicht Wasser/Glas bzw. Wasser/Silizium aufgenommen wurden.

Für Quarze mit anderen Grundfrequenzen sind weitere Longitudinalwellenlängen literaturbekannt und in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

f_0 / MHz	Medium	λ_c / μm	Literatur
5	H ₂ O	300	[90]
5	H ₂ O	304	[87]
5	MeOH	228	[87]
6	H ₂ O	251	[87]
10	H ₂ O	120 \pm 5	[91]
10	H ₂ O	145	[89]

Tabelle 2.5: Longitudinalwellenlängen in verschiedenen Medien und an AT-Sensorquarzen mit verschiedenen Grundresonanzfrequenzen f_0 .

2.2 Präzises elektrochemisches Messsystem zur Kopplung mit der QCM

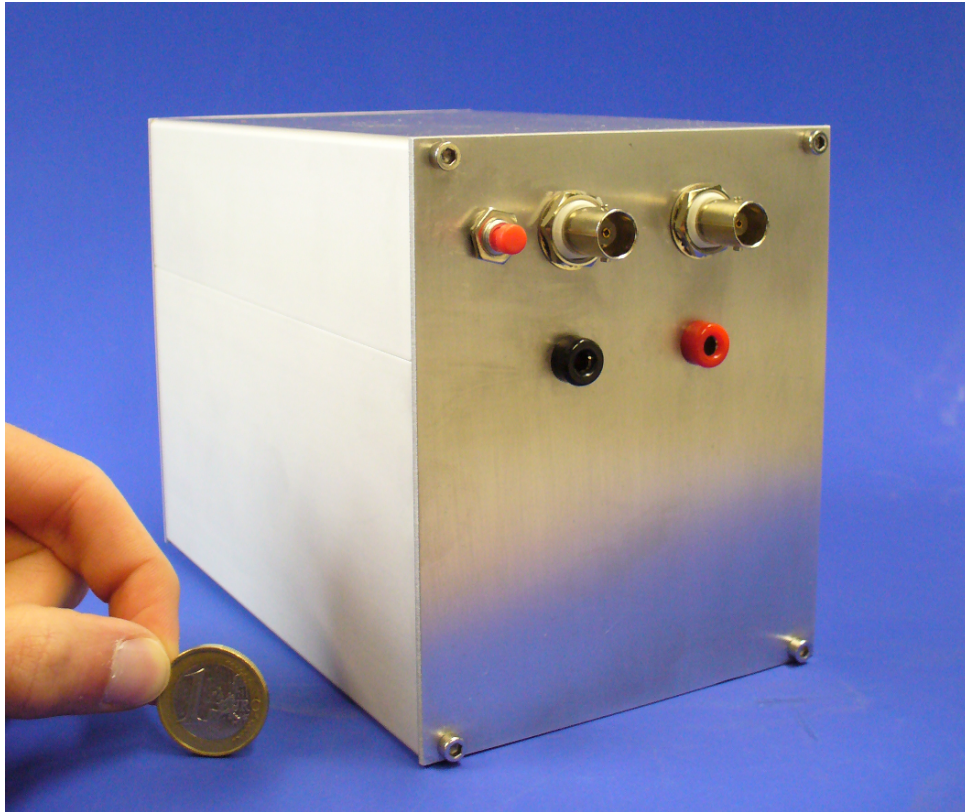


Abbildung 2.46: Hochpräziser Potentiostat und Galvanostat zur Verwendung mit der Quarzmikrowaage (QCM).

2.2.1 Theorie

2.2.1.1 Grundsaltungen

Um einen präzise arbeitenden Potentiostaten bzw. Galvanostaten aufzubauen, bedarf es im Prinzip dreier Grundsaltungen des spannungsrückgekoppelten Operationsverstärkers (OpAmp) [92, Kap. 5]. Der spannungsrückgekoppelte Operationsverstärker ist ein hoch spezialisiertes elektronisches Bauteil, symbolisiert durch ein Dreieck, siehe Abbildung 2.47. Er besitzt zwei Eingänge, den nicht-invertierenden Eingang (U_{e+}) und den invertierenden Eingang (U_{e-}) sowie einen Ausgang (U_a) und führt damit im Allgemeinen folgende mathematische

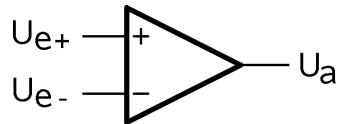


Abbildung 2.47: Symbolisierte Darstellung des Operationsverstärkers.

Operation durch:

$$U_a = H \cdot (U_{e+} - U_{e-}) \quad (2.28)$$

Der Verstärkungsfaktor H ist dabei vom Bauteil abhängig, bewegt sich aber immer im Bereich zwischen 10^5 und 10^6 . Bei diesem Typ von Operationsverstärker wird generell davon ausgegangen, dass dessen Eingänge grundsätzlich sehr hohe Eingangswiderstände aufweisen. Die Annahme, dass über die Eingänge kein Strom fließen kann, erleichtert alle folgenden Berechnungen erheblich. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass der Ausgang des Operationsverstärkers einen sehr niedrigen, idealerweise unendlich kleinen Quellwiderstand besitzt. Die Anschlüsse zur Spannungsversorgung sind in Abbildung 2.47 vernachlässigt worden, typischerweise aber werden OpAmps mit uni- oder bipolaren Spannungen versorgt, sehr häufig z.B. ± 15 V, ± 5 V, oder unipolar 5 V, so dass der OpAmp an seinem Ausgang keinesfalls Spannungen außerhalb der dargebotenen Spannungsversorgung bereitstellen kann. Dies ist als Nebenbedingung zu Formel 2.28 zu sehen.

Auf diese Art und Weise ist der Operationsverstärker allerdings nicht wirklich zu Vielem zu gebrauchen, denn je nach Lage der Eingangsspannungen an den beiden Eingängen würde er an seinem Ausgang die größtmögliche positive oder negative Spannung erzeugen. Erst eine rückkoppelnde Beschaltung verwandelt dieses Bauteil in sehr leistungsfähige elektronische Komponenten.

In Abbildung 2.48 ist dazu die Grundsaltung des Spannungsfolgers, auch Impedanzwandler genannt, dargestellt.

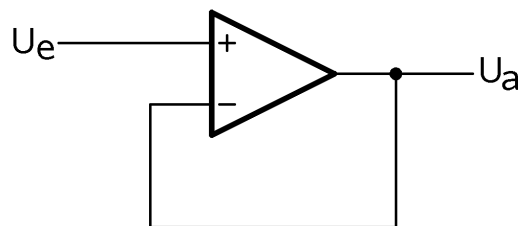


Abbildung 2.48: Grundsaltung des Folgers.

Am Eingang liegt die Spannung U_e an, am Ausgang wird die Spannung U_a im Zeitmittel eingeregelt.

Folgendes Gedankenexperiment macht die Funktionsweise dieser Schaltung mit Hilfe von Formel 2.28 zugänglich: Zum Zeitpunkt $t = 0$ sei $U_e = 5 \text{ V}$ und $U_a = 0 \text{ V}$. Da U_a auf den invertierenden Eingang zurückgeführt wird, würde der OpAmp nach Formel 2.28 an seinem Ausgang eine maximal positive Spannung einstellen. Diesen Sprung kann der Operationsverstärker allerdings nicht unendlich schnell durchführen, so dass U_a irgendwann, wenn auch ziemlich schnell, den Wert von 5 V annehmen wird. An dieser Stelle ist $U_{e+} - U_{e-} = 0$, man sagt, dass der Operationsverstärker ausgeregelt ist, denn sobald diese Differenz nur minimal kleiner oder größer wird, regelt der OpAmp dank des riesigen Verstärkungsfaktors H sofort gegen, so dass im zeitlichen Mittel am Ausgang die selbe Spannung anliegt wie am Eingang. Es gilt: $U_a = U_e$.

Die Verschaltung eines OpAmps als Folger hat in der Elektrochemie besondere Bedeutung im Bezug auf Referenzelektroden. Der besonders hohe Eingangswiderstand ermöglicht eine nahezu stromlose Messung des Referenzpotentials der Elektrode fast ohne Faraday'sche Stoffumsetzungen am chemischen System. Dies hat eine besonders hohe Potentialstabilität der Referenzelektrode zur Folge.

Abbildung 2.49 stellt die Grundsaltung des nicht-invertierenden Verstärkers dar.

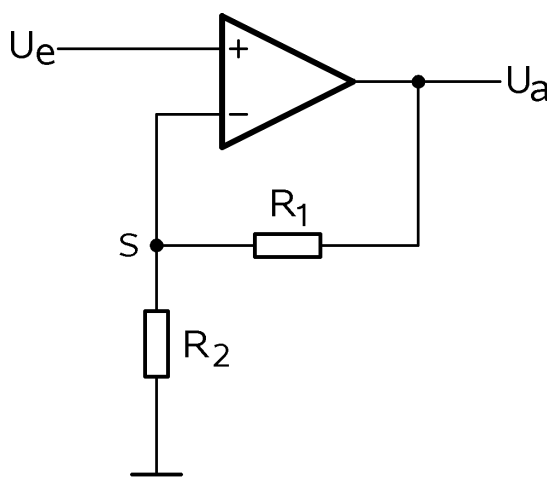


Abbildung 2.49: Grundsaltung des nicht-invertierenden Verstärkers.

Hier liegt am Eingang die Spannung U_e vor, am Ausgang wird die Spannung U_a verfügbar. Die Widerstände R_1 und R_2 bilden einen Spannungsteiler. Die Aus-

gangsspannung des Spannungsteilers wird an den invertierenden Eingang des OpAmps herangeführt, ähnlich der Schaltung des Folgers, die rückgekoppelte Spannung ist jedoch verringert. Um ein ausgeglichenes Verhalten herstellen zu können, muss der Operationsverstärker an seinem Ausgang jetzt prinzipiell eine höhere Spannung verfügbar machen. Die Gesamtschaltung weist folglich eine Spannungsverstärkung auf, als Formel dargestellt:

$$U_a = U_e \frac{1}{\frac{R_2}{R_1 + R_2}} = U_e \left(1 + \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (2.29)$$

Man erkennt, dass für den Fall $R_2 = \infty$ die Verstärkung auf eins zurückgeht, es entsteht ein Folger, der Spezialfall des nicht-invertierenden Verstärkers.

Abbildung 2.50 zeigt die Grundsaltung des invertierenden Verstärkers.

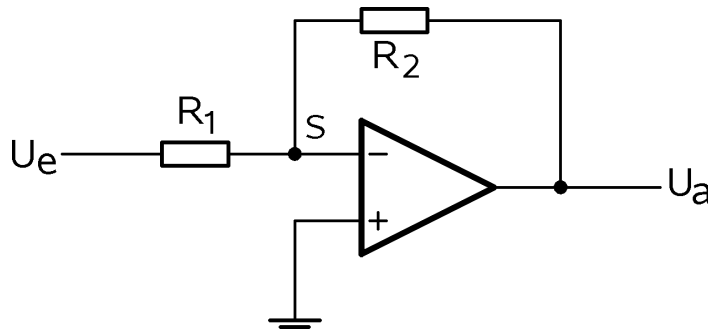


Abbildung 2.50: Grundsaltung des invertierenden Verstärkers.

Der nicht-invertierende Eingang wird dabei auf ein konstantes Potential gelegt, meist auf Massepotential des Systems. Über den Widerstand R_1 wird die Eingangsspannung U_e an den invertierenden Eingang des Operationsverstärkers herangeführt. Die Rückkopplung wird über den Widerstand R_2 herbeigeführt. Die Widerstände treffen am Sternpunkt S zusammen, wobei R_2 die Ausgangsspannung des OpAmps heranführt. Folglich treten über die Widerstände Stromflüsse auf. Fließt ein positiver Strom über R_1 wird folglich das Potential an S angehoben. Nach Formel 2.28 wird der Operationsverstärker mit einer **negativen** Änderung der Spannung an U_a reagieren. Ein negativer Stromfluss über R_2 ist die Folge. Heben sich die beiden Ströme zu Null auf, ist die Spannung am Sternpunkt auch Null, so dass der Operationsverstärker mit seiner Ausgangsspannung U_a Regelverhalten erreicht hat. Dabei führen die Widerstände gemäß dem Ohm'schen Gesetz Gewichtungen der Ströme ein, so dass gilt:

$$U_a = -U_e \cdot \frac{R_2}{R_1} \quad (2.30)$$

Für den Fall $R_2 = R_1$ ergibt sich ein Verstärkungsverhältnis von -1, das Verhalten eines negativen Folgers.

Es gilt allerdings zu beachten, dass der Eingang U_e eines invertierenden Verstärkers nicht unendlich hochohmig ist. Der Eingangswiderstand R_1 bestimmt den Eingangswiderstand des Verstärkers. Ein merklicher Stromfluss ist die Folge.

Besonders gut geeignet ist diese Art von Verstärker für die Bestimmung von Strömen. Hält man die Spannung an U_e konstant und führt einen variablen Widerstand R_1 zu variablen Strömen über diesen Widerstand, kann man am Ausgang des Operationsverstärkers eine dem Stromfluss proportionale Spannung detektieren. Es gilt:

$$U_a = -R_2 \cdot (I_{R_1}) \quad (2.31)$$

Diese Schaltung wird dann, die Funktion beschreibend, auch als I/U-Wandler bezeichnet.

2.2.1.2 Der Potentiostat

Potentiostaten stellen, wie der Name schon verrät, ein konstantes Potential ein und messen den daraufhin über die elektrochemische Messzelle auftretenden Strom. Sie sind in der Elektrochemie das mit Abstand am meisten benutzte Messgerät.

Mit den soeben vorgestellten Grundsaltungen ist es im Prinzip leicht möglich, einen einfachen Potentiostaten aufzubauen, Abbildung 2.51 zeigt den prinzipiellen Aufbau.

Dieser besteht im einfachsten Fall aus drei Operationsverstärkern und drei Widerständen. Die elektrochemische Messzelle (Z) setzt sich aus drei Bauteilen zusammen, der Arbeitselektrode (AE), der Gegenelektrode (GE) und der Referenzelektrode (Ref). Operationsverstärker 3 bildet den I/U-Wandler, um den Stromfluss über die Zelle zu detektieren. Wie schon gezeigt, nimmt die Arbeitselektrode daraufhin das Massepotential des Messgerätes an. Mit diesem Kunstgriff, der auf Wenkin (1952 - in Röhrentechnik - vorgestellt) [93] zurückgeht, gelingt es, die Arbeitselektrode auf stabilem Potential zu halten, während die Gegenelektrode mit umgekehrtem Potentialvorzeichen für die Einstellung der Potentialdifferenz zwischen Arbeitselektrode (AE) und Referenzelektrode (Ref) benutzt wird. Dazu wird die Referenzelektrode möglichst nahe an der Arbeitselektrode positioniert. Das an dieser Stelle bestimmte Potential wird mit dem

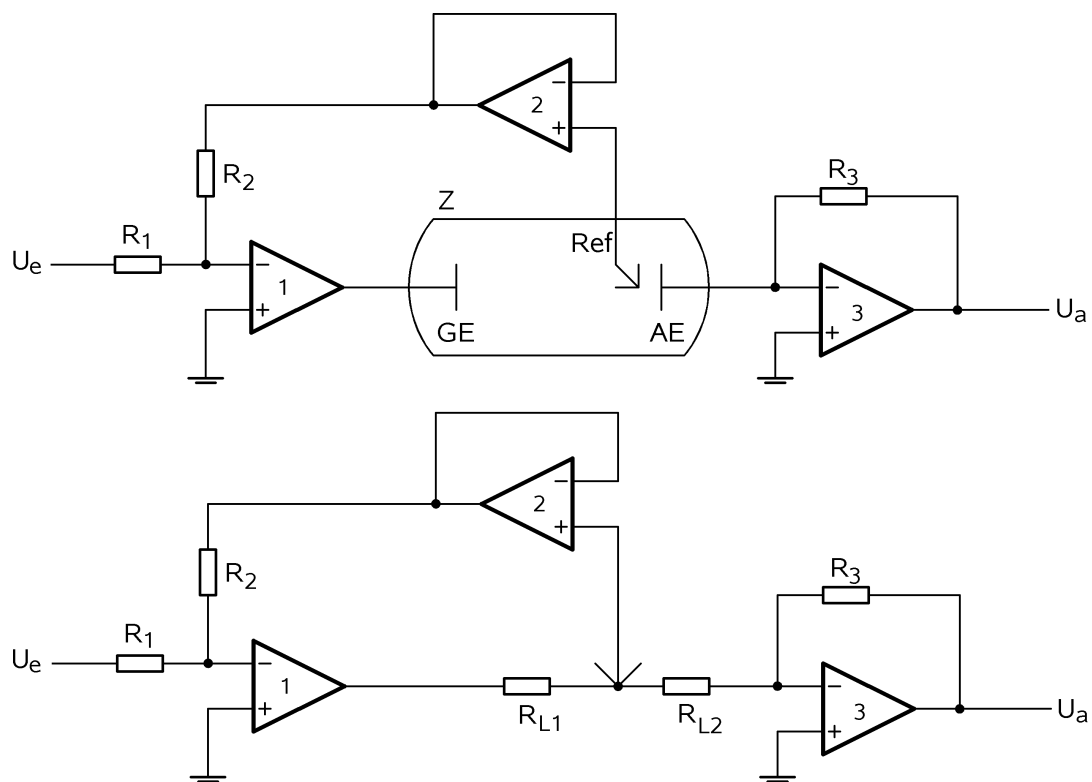


Abbildung 2.51: Prinzipieller Grundaufbau eines Potentiostaten. Die elektrochemische Messzelle Z (oben) wird im unteren Teil durch eine Widerstandsschaltung aus R_{L1} und R_{L2} symbolisiert. Details, siehe Text.

Spannungsfolger, gebildet von OpAmp 2 hochohmig abgenommen und dem invertierenden Verstärker (OpAmp 1) zugeführt. Dieser stellt das Potential der Gegenelektrode derartig ein, dass die Potentialdifferenz zwischen AE (Masse) und Ref der vorgegebenen Eingangsspannung U_e entspricht, sofern die Widerstände R_1 und R_2 gleichen Wert besitzen, es gilt Formel 2.30.

Durch die Platzierung der Referenzelektrode (Ref) gelingt es, den Spannungsverlust (RI-drop) zu reduzieren, der als Folge der begrenzten Leitfähigkeit des Elektrolyten durch Stromfluss über die Messzelle auftritt. Der Elektrolytwiderstand ist in Abbildung 2.51 durch die Widerstände R_{L1} und R_{L2} symbolisiert.

Die Eingangsspannung U_e steuert also die Potentialdifferenz zwischen Ref und AE, während die Ausgangsspannung U_a den Stromfluss über die Zelle nach Formel 2.31 repräsentiert.

2.2.1.3 Der Galvanostat

Galvanostaten werden dazu benutzt, einen Strom über die elektrochemische Messzelle aufzuprägen und die abfallende Spannung in der Nähe der Arbeitselektrode zu vermessen.

Der Galvanostat, wie er in Abbildung 2.52 prinzipiell dargestellt ist, kann sogar mit einer noch geringeren Anzahl an Komponenten aufgebaut werden. Diesmal

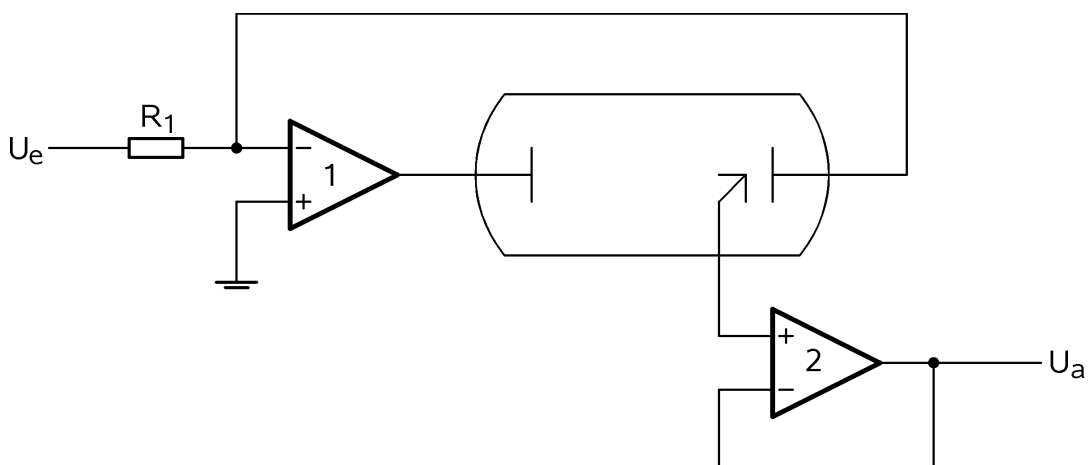


Abbildung 2.52: Prinzipieller Grundaufbau eines Galvanostaten. Details, siehe Text.

kommen zwei Operationsverstärker und gerade noch ein Widerstand zum Einsatz. Der Operationsverstärker 1 fungiert als invertierender Verstärker, die elek-

trochemische Messzelle als Widerstand. Wird durch Anlegen einer Spannung an U_e gemäß dem Ohm'schen Gesetz ein Stromfluss über R_1 hervorgerufen, steuert der Operationsverstärker durch passende Ansteuerung seiner Ausgangsspannung mit einem Stromfluss über die Zelle derartig gegen, dass sich die Ströme am Punkte des invertierenden Eingangs zu Null addieren, so dass die Spannung an diesem Punkt der Spannung am nicht-invertierenden Eingang des OpAmps entspricht, nämlich Null Volt. Der Stromfluss über R_1 wird also über die Zelle vorzeichen-invertiert gespiegelt.

Operationsverstärker 2 nimmt die Spannung der Referenzelektrode (Ref) hochohmig ab und stellt sie am Ausgang impedanzgewandelt mit U_a zur Verfügung. Prinzipiell gilt hier auch das in Abbildung 2.51 eingeführte Ersatzschaltbild für die elektrochemische Messzelle, so dass es auch beim Galvanostaten unerlässlich ist, das Potential in der unmittelbaren Nähe der Arbeitselektrode zu vermessen, um Verfälschungen aufgrund des Spannungsabfalls, verursacht durch den Elektrolytwiderstand, zu beschränken.

2.2.2 CubePOT

2.2.2.1 Gesamtaufbau des CubePOTs

Die in dieser Arbeit vorgestellte Kombination aus Potentiostat und Galvanostat wird fortan CubePOT genannt. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 2.53 dargestellt.

Eine Reihe von Bauteilen erfüllen folgende Funktionen:

- Die Relais K_{3a} bis K_{3d} dienen zur Umschaltung zwischen Potentiostaten- und Galvanostatenbetrieb.
- Das Relais K_1 dient als Zellschalter. Mit diesem Relais kann die Zelle vom CubePOT getrennt werden.
- Operationsverstärker 1 ist im Potentiostatenbetrieb für die Spannungseinstellung zuständig, im Galvanostatenbetrieb stellt er den Strom über die Zelle ein.
- Die Endstufe PA_1 führt eine Spannungsverstärkung von etwa 3 ein und ermöglicht dadurch Zellspannungen bis zu knapp 30 Volt. Auf diese Weise können Spannungsabfälle aufgrund des RI-drops in der Zelle kompensiert

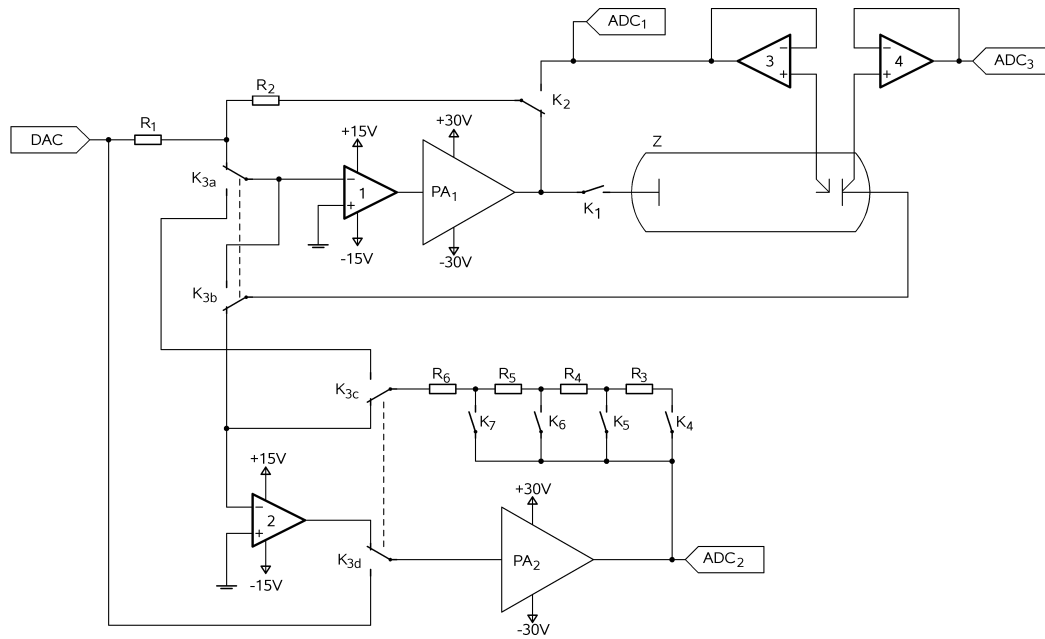


Abbildung 2.53: Stark vereinfachter Aufbau des CubePOTs. Die Stellungen der Relais K_{3a} bis K_{3d} sind für den Betrieb als Potentiostaten dargestellt. Weitere Details, siehe Text.

werden. Außerdem stellt sie Ströme bis zu einem Ampere bereit. Die Endstufe wird in Abschnitt 2.2.2.2 gesondert und detailliert beschrieben.

- Operationsverstärker 2 bildet im Potentiostatenbetrieb den I/U-Wandler, im Galvanostatenbetrieb wird er dazu verwendet, am Sternpunkt von OpAmp 1 genügend Strom zur Stromkompensation zur Verfügung zu stellen.
- Die Endstufe PA_2 führt keine Spannungsverstärkung ein, kann aber ähnlich der Endstufe PA_1 hohe Ströme bis zu einem Ampere bereitstellen, um OpAmp 2 zu unterstützen.
- Die Widerstandskette, gebildet aus den präzisen und sehr temperaturstabilen Einzelwiderständen R_3 bis R_6 mit den Relais-Abgriffen K_4 bis K_7 stellt sowohl für den Potentiostaten- als auch für den Galvanostatenbetrieb variable Strombereiche ein.
- Der OpAmp 3 nimmt als Folger das Potential der Referenzelektrode hochohmig auf. Da chemische Referenzelektroden mit besonders niedrigem Eingangsstrom ausgemessen werden müssen, kommt hier ein Spezialoperationsverstärker zum Einsatz. Der AD8512B [94] von Analog Devices hat dank einer Eingangsstufe aus FET-Transistoren einen sehr hohen Ein-

gangswiderstand, so dass ein Stromfluss von maximal 25 pA zu erwarten ist.

- Der OpAmp 4 nimmt als Folger das Potential der Arbeitselektrode hochohmig auf. Dadurch können Spannungsverluste, die über die Verkabelung der Zelle entstehen, rückgemessen werden.
- Der DAC stellt im Potentiostatenbetrieb die Spannung ein, die über die Zelle (Z) angelegt werden soll, im Galvanostatenbetrieb wird dadurch der über die Zelle erzwungene Stromfluss vorgegeben.
- Der ADC₁ misst im Galvanostatenbetrieb die Spannung zurück, die an der Arbeitselektrode auftritt.
- ADC₂ vermisst im Potentiostatenbetrieb die Spannung des I/U-Wandlers, der Stromfluss über die Zelle kann somit detektiert werden.
- ADC₃ bestimmt Spannungsverluste an der AE aufgrund ohmscher Verluste über die Verkabelung. Da die Arbeitselektrode folglich nicht mehr das Massepotential des Gerätes aufweist, kann somit das effektive Potential zwischen AE und Ref berechnet werden.
- Die Kombination aus ADC₂ und ADC₃ ermöglicht es, bei geöffnetem Zellschalter K₁ das Open Cell Potential (OCP) zu bestimmen.
- Die stark vereinfacht dargestellte Relaisanordnung K₂ stellt eine Neuerung der Potentiostatenentwicklung dar. Dadurch können beim Einschalten der Zelle funktionsbedingt auftretende Schwankungen des Potentials effektiv verhindert werden. Diese als *Ultrasoft Cell-Switch* bezeichnete Anordnung wird gesondert in Abschnitt 2.2.2.3 beschrieben.

Da das Ausmaß dieser Arbeit überschritten werden würde, sind folgende Funktionen in Abbildung 2.53 nicht dargestellt oder weiter beschrieben:

- **Aktiv geschirmte Messleitungen.** Wie Rich [95] beeindruckend darlegt, ist es unabdingbar, Messleitungen effektiv gegenüber elektromagnetischen Umwelteinflüssen abzuschirmen, auf denen Signale geführt werden, die hochohmig vermessen werden. Solche Signale werden über den Anschluss der Referenzelektrode (an OpAmp 3) und über den Anschluss für die Rückbestimmung des Arbeitselektrodenpotentials (an OpAmp 4) geführt. Dazu werden zum Anschluss an das Gerät BNC-Steckverbinder und geschirmte Leitungen verwendet. Der Schirm der Messleitung wird dabei nicht auf Gerätemasse gelegt, sondern aktiv vom Messgerät auf das gleiche Potential gebracht, wie es der Innenleiter der Messleitung aufweist.

Dadurch ist eine besonders hohe Effektivität der Schirmung [95] zu erzielen.

- **Übertemperaturschutz.** Da im CubePOT zwei Endstufen mit einer Belastungsfähigkeit von je knapp 30 Watt verwendet werden, können an den Kühlkörpern der Transistoren und Leistungswiderständen Temperaturen wie an einer Glühbirne auftreten. Obwohl mit einem temperaturgesteuerten Lüfter aktiv gekühlt wird, ist es unabdingbar, die Temperatur im Inneren an mehreren Stellen zu überwachen und gegebenenfalls eine Notabschaltung des Gerätes zu initiieren.
- **Digitale Ansteuerung.** Auf die detaillierte Wiedergabe der digitalen Steuerung wird verzichtet. Als steuernder μ C findet der Typ ATmega 644 [96] von Atmel Einsatz. Die Kommunikation mit einem Computer wird über die schon bekannte USB-Kommunikationsschaltung FT232 [66] bewerkstelligt. Als DAC wird der hochgenaue Typ AD5063 [97] von Analog Devices verwendet, als ADC kommt der sehr präzise Typ AD974B [98] von Analog Devices zum Einsatz.
- **Filterung DAC, ADC.** Da die Spannungs- bzw. Stromeinstellungen des CubePOTs von einem diskret arbeitenden DAC vorgenommen werden ist es nötig, die beim Einstellen einer neuen Spannung am Ausgang des DACs auftretenden Sprünge auszufiltern. Dazu wird ein einfacher aktiver Tiefpass mit einem RC-Glied verwendet. Um das Nyquist-Kriterium zu erfüllen, werden an allen ADCs Filter aus RC-Gliedern aufgebaut, um zu hohe Frequenzen auszufiltern. Dadurch wird die Entstehung von Alias-Signalen und digitalen Interferenzen verhindert.
- **Frequenzgangkompensation.** Da sich die elektrochemische Messzelle als aktives Element in einem rückgekoppelten Operationsverstärkersystem befindet, hat diese prinzipiell die Möglichkeit, eine Phasenverschiebung einzuführen. Da die Anordnung der Operationsverstärker auf eine Rückkopplung und damit auf eine Phasenverschiebung von idealerweise 180° ausgelegt ist, kann eine Verschiebung der Phasenlage durch die Messzelle zu einer Mitkopplung führen und damit zum Schwingen des elektrischen Systems. Alle verwendeten Operationsverstärker haben eine hohe Phasentreue, so dass eine Verschiebung der Phasenlage durch die Messzelle um 90° nicht weiter schlimm ist, da noch 90° Phasenrest verbleiben, um eine stabile Funktion zu gewährleisten. Die Phasenstabilität der Operationsverstärker nimmt jedoch mit zunehmender Frequenz stark ab, so dass es

unerlässlich ist, durch Frequenzgangkompensation an den einzelnen Operationsverstärkern und an der Gesamtschaltung ein Mindestmaß an Phasenstabilität zu gewährleisten. Die Frequenzgangkompensation wird dabei manuell vorgenommen, indem Kondensatoren in die Gesamtschaltung eingebracht werden.

- **Override von PA₂.** Da für kleine Ströme im potentiostatischen wie auch im galvanostatischen Betrieb die Endstufe PA₂ nicht benötigt wird, kann diese mit weiteren Relais aus der Kette nach Operationsverstärker 2 ausgetrennt werden. Die Stromverfügbarkeit von OpAmp 2 ist dann immer noch ausreichend hoch. So wird diese Endstufe nur zugeschaltet, wenn Ströme größer 10 mA benötigt werden.

2.2.2.2 Endstufen mit MOSFET-Transistoren

Da handelsübliche Operationsverstärker kaum in der Lage sind, größere Ströme wie etwa 50 mA zur Verfügung zu stellen und nicht mit Spannungen größer als ± 15 V versorgt werden können, ist es unumgänglich, eine die Spannung verstärkende und ausreichend strombelastbare Endstufe im CubePOT einzusetzen. Da Potentiostat und Galvanostat im Gegenstrombetrieb betrieben werden, werden zwei dieser Endstufen benötigt, wie in Abbildung 2.53 schon ersichtlich war. Abbildung 2.54 zeigt das elektronische Schaltbild einer solchen Endstufe. Am Eingang, in dieser Abbildung mit PA1IN bezeichnet, liegt das zu verstärkende Spannungssignal am nicht-invertierenden Eingang eines Spezialoperationsverstärkers an. Der Operationsverstärker OPA454 [99] ist ein spezieller Hochspannungstyp der Firma Texas Instruments, welcher mit einer bipolaren Spannungsversorgung von bis zu 100 Volt versorgt werden kann. Da dieser Operationsverstärker jedoch nicht in der Lage ist, höhere Ströme (max. ± 40 mA) an seinem Ausgang bereitzustellen, wird eine Erweiterung der Schaltung nötig. Dazu kommen spannungsgesteuerte Leistungstransistoren (MOSFETs) zum Einsatz. Das komplementäre Paar aus einem N-Kanal und einem P-Kanal Transistor bildet eine spezielle Endstufe, die vom Operationsverstärker aus angesteuert wird.

Hat der Operationsverstärker eine Ausgangsspannung von Null Volt und somit auch die Endstufe eine Ausgangsspannung von Null Volt, werden die Gates der Transistoren mit einem Stromfluss (begrenzt durch R25, R26, R7 und R8) über die Zener-Dioden D1 und D2 vorgespannt. Das heißt, dass das Gate des oberen Transistors mit etwa 2,7 Volt über der Source-Spannung von Null Volt zu liegen kommt, das Gate des unteren Transistors hat daraufhin eine Spannung

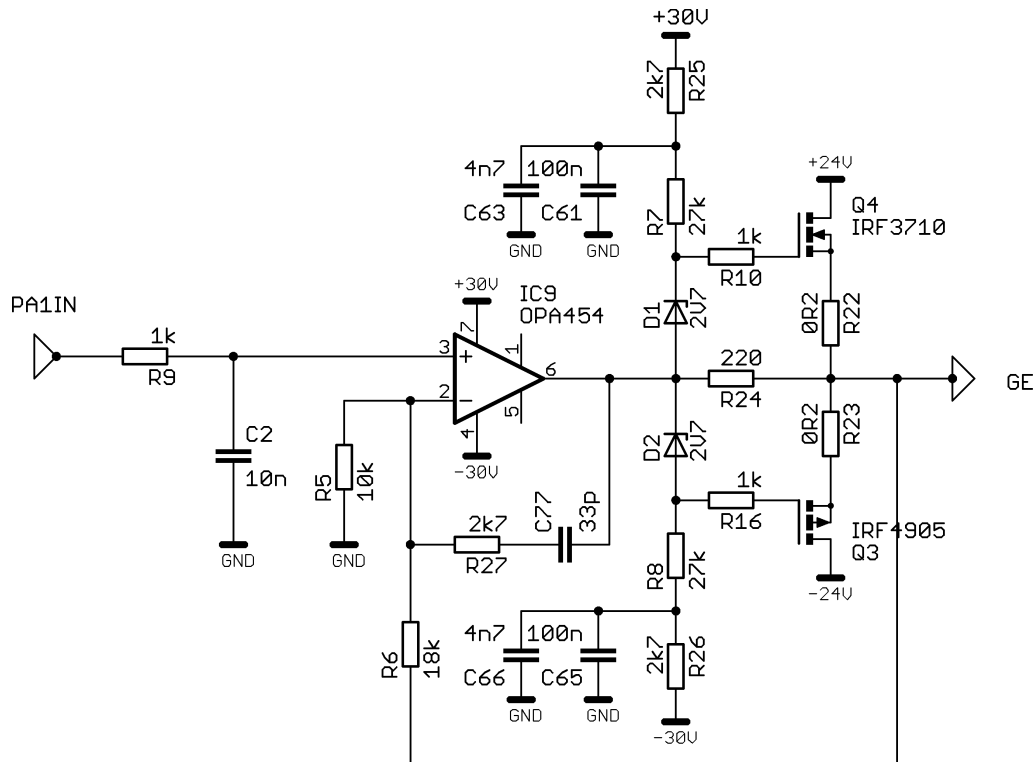


Abbildung 2.54: Schaltplan der Master/Slave Endstufe. Details, siehe Text.

von ungefähr -2,7 Volt. Die Schaltschwelle der Transistoren, die bei etwa 3,8 Volt Spannungsdifferenz zwischen Gate und Source liegt, ist damit bei weitem nicht erreicht, die Gates sind jedoch um den Betrag von etwa 2,7 Volt vorgespannt.

Das heißt, die Transistoren arbeiten um Null Volt Ausgangsspannung des Operationsverstärkers nicht. Daraus folgt wiederum, dass der Operationsverstärker um kleine Ausgangsspannungen bzw. Ausgangsströme nicht von den Leistungstransistoren unterstützt wird, denn der Operationsverstärker ist über den Widerstand R24 mit dem Ausgang der Endstufe verbunden.

Dies ändert sich jedoch, sobald größere Ströme am Ausgang des Operationsverstärkers verfügbar gemacht werden, denn der Spannungsabfall über den Widerstand R24 hat direkten Einfluss auf die Gatespannung der Transistoren. Fällt z.B. eine größere positive Spannung über den Widerstand R24 ab, überhöht sich die Gatespannung auf einen Betrag größer als 3,8 Volt, der Transistor beginnt also zu leiten und unterstützt den Operationsverstärker. Gleiches gilt natürlich auch für den Fall einer negativen Überhöhung in analoger Weise.

Wenn also über den Widerstand R24 eine Spannung größer als $3,8 - 2,7 = 1,1$ Volt abfällt, dies geschieht bei Strömen ab etwa 5 mA, so beginnt der entsprechen-

de Transistor zu leiten. Aufgrund der Tatsache, dass der Operationsverstärker die Arbeit der Transistoren in direkter Weise von seiner eigenen Funktionalität abhängig macht, wird diese neu entwickelte Art der Endstufe folglich als Master/Slave Endstufe bezeichnet.

Simulationen beweisen dieses Verhalten. Abbildung 2.55 zeigt das Verhalten der Endstufe bei einer Belastung von $10\ \Omega$ gegen Masse auf. Dabei werden der Strom

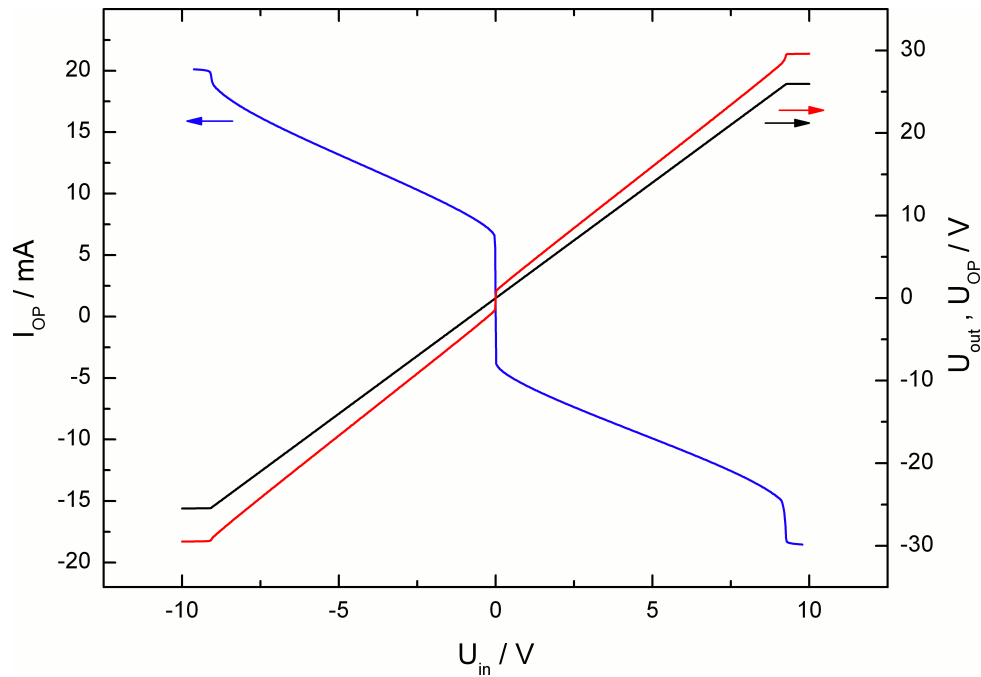


Abbildung 2.55: Simulation des Endstufenverhaltens bei einem Belastungswiderstand von $10\ \Omega$ gegen Masse. Der Stromverlauf am Ausgang des Operationsverstärkers (I_{OP} , blaue Kurve), der Spannungsverlauf am Ausgang des Operationsverstärkers (U_{OP} , rote Kurve) und der Spannungsverlauf am Ausgang der gesamten Endstufe (U_{out} , schwarze Kurve) sind gegen die Eingangsspannung U_{in} dargestellt.

direkt am Ausgang des Operationsverstärkers (I_{OP} , blaue Kurve), die Spannung direkt am Ausgang des Operationsverstärkers (U_{OP} , rote Kurve) und die Ausgangsspannung der gesamten Endstufe (U_{out} , schwarze Kurve) dargestellt. U_{out} steigt in durchgehend linearer Weise mit der Eingangsspannung U_{in} . Der Spannungsteiler aus den Widerständen R5 und R6 stellt die Spannungsverstärkung auf etwa 3 ein. Im Bereich um Null Volt arbeitet der Operationsverstärker alleine, zu erkennen am schnellen Anstieg des Ausgangsstromes mit der Eingangsspannung. Sehr schnell greifen die Leistungstransistoren unterstützend ein. Da

die Leistungstransistoren spannungsverstärkende Eigenschaften besitzen, flacht die Stromkurve sehr schnell ab.

Noch deutlicher wird das Master/Slave Prinzip in Abbildung 2.56 veranschaulicht. Die Belastung am Ausgang wird zurückgenommen, indem ein Widerstand

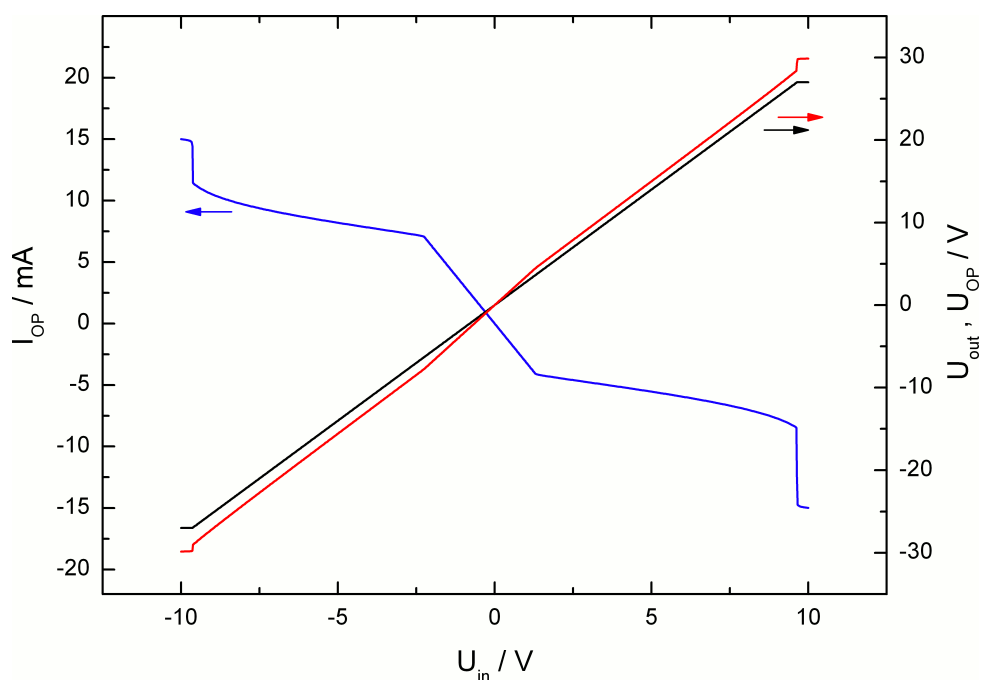


Abbildung 2.56: Simulation des Endstufenverhaltens bei einem Belastungswiderstand von 1 kΩ gegen Masse. Details, siehe Text und Abbildung 2.55.

von 1 kΩ simuliert wird. Um Null Volt arbeitet der Operationsverstärker über einen Eingangsspannungsbereich von etlichen Volt alleine, zu erkennen am linearen Verlauf des Ausgangsstromes des Operationsverstärkers. Wird jedoch die Marke von etwa 5 mA Ausgangsstrom überschritten, beginnen die Leistungstransistoren den Operationsverstärker zu unterstützen, wiederum an der abgeflachten Steigung des Stromverlaufes zu erkennen.

Bei weiter steigendem Belastungswiderstand kann die Belastungsmarke von 5 mA nicht mehr erreicht werden, die Spannung die über R24 abfällt reicht nicht mehr aus, die Transistoren leitfähig zu machen. Der Operationsverstärker übernimmt nun allein die Aufgabe der Endstufe, wie in Abbildung 2.57 mit einem Belastungswiderstand von 100 kΩ verdeutlicht wird. Die Steigung der Kurve des Ausgangsstroms bleibt dabei über den Arbeitsbereich weitestgehend konstant.

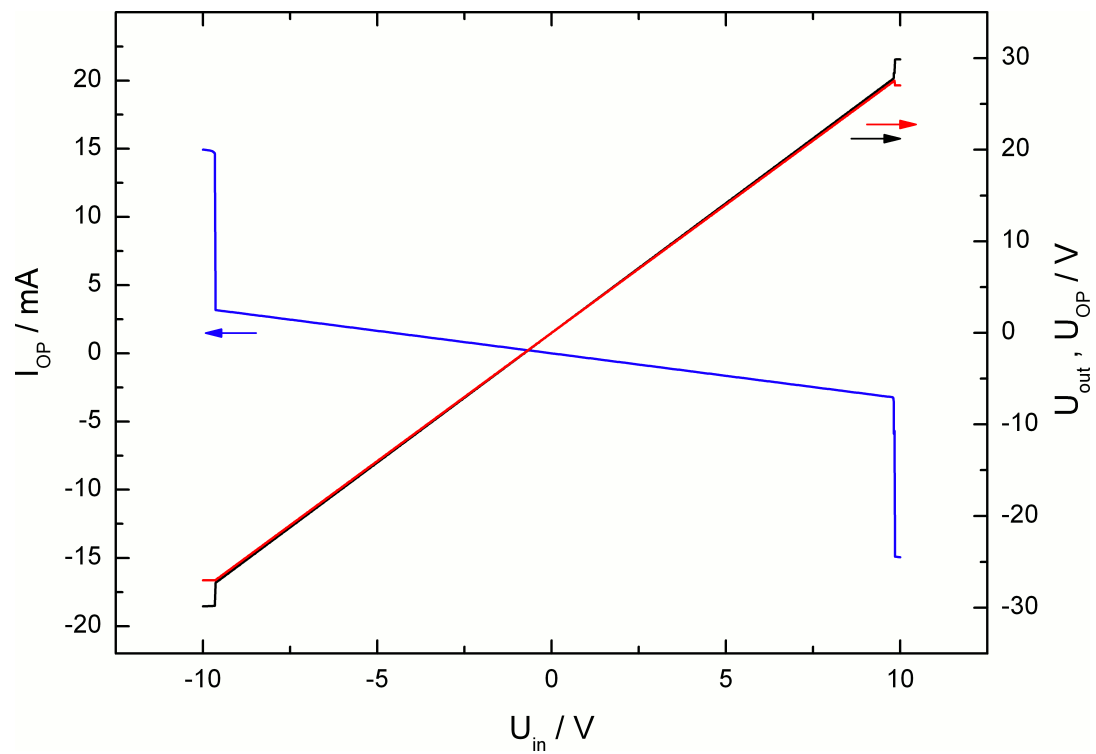


Abbildung 2.57: Simulation des Endstufenverhaltens bei einem Belastungswiderstand von $100 k\Omega$ gegen Masse. Details, siehe Text und Abbildung 2.55.

Um eine maximale Ausgangsspannung der kompletten Endstufe zu ermöglichen, wird für die Ansteuerung eine etwas höhere Spannung benötigt, als durch die Leistungsschaltnetzteile zur Verfügung gestellt wird. In Abbildung 2.58 ist die Spannungsaddition durch die Verwendung isolierter Schaltnetzteile dargestellt.

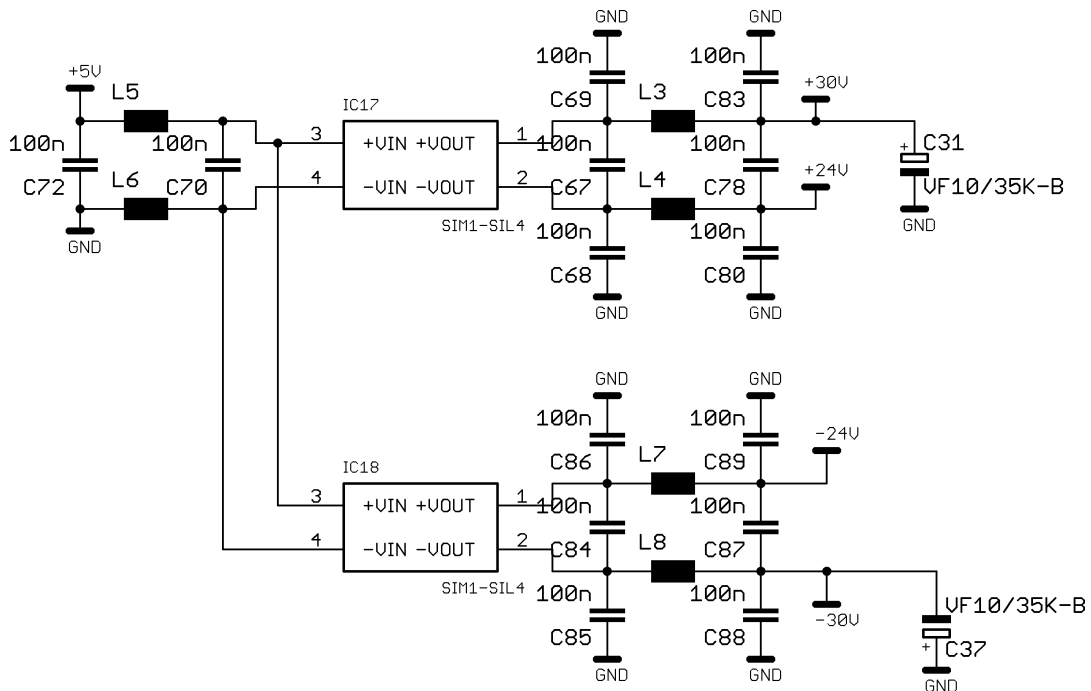


Abbildung 2.58: Spannungsaddition durch isolierte Schaltnetzteile. Somit können aus den 27 Volt Versorgungsspannung etwas mehr als 30 Volt gewonnen werden.

Dieser neu entwickelte Typ von Endstufe hat gegenüber den üblicherweise verwendeten Endstufen diverse Vorteile. Die wichtigsten:

- Keine Abstimmung der Komponenten notwendig.
- Querstromeinstellung nicht notwendig, daher keine Weglauseffekte aufgrund von Temperaturveränderungen an den Halbleitermaterialien.
- Thermische Zerstörung massiv unterdrückt, wenn nicht sogar verhindert, keine Kompensationen notwendig.
- Sehr geringe Komponentenanzahl, somit preisgünstig und wenig störungsanfällig.
- Sehr hohe Verlustleistung möglich bei gleichzeitig sehr niedrigem Platzbedarf durch den Einsatz von MOSFET-Transistoren.

- Gute Stabilität gegenüber kapazitiver Lasten. Hochfrequente Störungen lassen sich daher durch eine Abblockschaltung nach Boucherot [100] eliminieren.

2.2.2.3 Ultrasoft Cell-Switch

Die notwendige Einführung eines Zellschalters (vgl. K_1 in Abbildung 2.59) zum Trennen der elektrochemischen Zelle vom Potentiostaten nach durchgeführter Messung führt zu einem Problem. Sobald der Zellschalter (ein Relais) geöffnet ist, ist die Rückkopplungsschleife über den Operationsverstärker unterbrochen, der die Potentiostatenschaltung bildet.

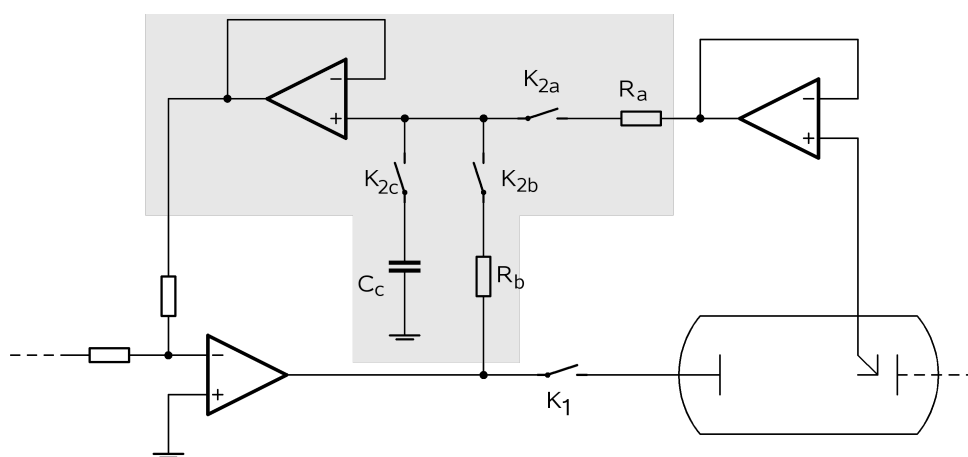


Abbildung 2.59: Ultrasoft Cell-Switch zum sanften Einschalten der Zelle. Stark vereinfachte Darstellung am Beispiel des Potentiostaten, vgl. Abbildung 2.51. Die zusätzlichen schaltungstechnischen Elemente sind grau hinterlegt dargestellt.

Je nach OCP und Spannung des DACs stellt dieser Operationsverstärker an seinem Ausgang nun eine maximal positive oder maximal negative Spannung bereit. Dieser Umstand ist weiter nicht schlimm, da die Zelle getrennt ist und nichts weiter passieren kann. Dies ändert sich jedoch, sobald der Zellschalter zu Beginn der Messung geschlossen wird. Zu diesem Zeitpunkt liefert die Potentiostatenschaltung immer noch eine maximale (oder minimale) Spannung, denn die Etablierung einer intakten Rückkopplung kann nicht unendlich schnell erfolgen.

Bei großen und diffusen Zellen ist das nicht weiter schlimm, die Kapazität einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Doppelschicht vermag diesen Spannungs-

bzw. Strompuls im Zeitmittel auszuglätten. Bei Verwendung von Ultramikroelektroden (UMEs) hat ein solcher Impuls mit Sicherheit negative Auswirkungen. Elektrolyt wird zersetzt, eine Gasblase setzt sich vor der UME ab und die Messung schlägt fehl.

Zu diesem Zwecke wird im CubePOT eine spezielle Anordnung aus mehreren Halbleiterrelais, Widerständen, einem Kondensator und einem weiteren Operationsverstärker eingebracht, in Abbildung 2.59 in Grau hinterlegt als R_a , R_b , K_{2a} , K_{2b} , K_{2c} und C_c dargestellt.

Ist die Zelle an Zellschalter K_1 geöffnet, wird Relais K_{2b} geschlossen und Relais K_{2a} geöffnet, während Relais K_{2c} geöffnet ist. Eine Rückkopplung über den Operationsverstärker des Potentiostaten ist nun wieder etabliert. Zum Schließen des Zellschalters K_1 wird nun folgender Ablauf in Gang gesetzt:

Ausgangslage: Zelle getrennt, Zellrelais K_1 geöffnet, K_{2a} geöffnet, K_{2b} geschlossen, K_{2c} geöffnet, eine Rückkopplung ist somit an der Zelle vorbei etabliert.

1. Einschalten der Zelle durch Schließen von Zellrelais K_1 .
2. Schließen des Relais K_{2c} . Dadurch wird starkes Tiefpassverhalten innerhalb der Rückkopplungsschleife durch Kondensator C_c und Widerstand R_b eingeführt.
3. Öffnen des Relais K_{2b} . Die Rückkopplung erfährt keinen Spannungsimpuls, da Kondensator C_c immer noch auf dem gleichen Potential ist wie zum Zeitpunkt vor Öffnen des Relais K_{2b} .
4. Schließen des Relais K_{2a} . Dadurch wird der Kondensator seinem Tiefpassverhalten entsprechend auf das Potential der Referenzelektrode umgeladen.
5. Öffnen des Relais K_{2c} . Das Tiefpassverhalten durch Kondensator C_c wird wieder eliminiert.

Sowohl die zeitliche Ablaufsteuerung dieser Schritte, als auch die Dimensionierung der Tiefpässe aus R_a , R_b und C_c macht intensive Abstimmungen erforderlich. Da dieses Rückkopplungsnetzwerk, bedingt durch die Widerstände R_a und R_b , einen Quellwiderstand besitzt, wird durch einen zusätzlichen Operationsverstärker eine Impedanzwandlung vorgenommen.

Das Ergebnis dieses Ultrasoft Cell-Switches ist ein sehr sanftes Einschaltverhalten. Der CubePOT ist daher, im Gegensatz zu anderen Potentiostaten an der Arbeitsgruppe, dazu prädestiniert, in Verbindung mit UMEs eingesetzt zu

werden. Auch für die später noch vorgestellten Messaufgaben zusammen mit der QCM ist das sanfte Einschaltverhalten des Potentiostaten sehr wichtig.

2.2.2.4 Gerät

Das fertige Messgerät CubePOT ist in geöffnetem Zustand in Abbildung 2.60 zu sehen.

Im Aluhalbschalengehäuse sind zwei Platinen eingebracht. Im Boden befindet sich die Netzteilplatine, mit deren Hilfe die verschiedenen Spannungen zum Betrieb des Gerätes generiert werden. Der Bodenteil ist in der oberen Hälfte der Abbildung 2.60 zu sehen. Das Oberteil des Gerätes (dargestellt in der unteren Hälfte der Abbildung 2.60) enthält die Platine des hochpräzisen Potentiostaten/Galvanostaten. Die beiden Platinen sind über einen Kabelbaum verbunden, zwischen ihnen kann ein Schirmblech eingesetzt werden. Der Kühlkörper wird an die Rückwand des Gehäuses angeschraubt, so dass das Gehäuse als zusätzliche Wärmesenke genutzt werden kann. Zusätzlich sorgt ein kleiner, drehzahlgesteuerter Lüfter für die notwendige Konvektion im Gehäuse.

Auf weitere Details des technischen Aufbaus wird an dieser Stelle nicht eingegangen, um das Ausmaß der Arbeit nicht zu sprengen.

2.2.3 Software

Wie immer bei der Hardwareentwicklung und der Entwicklung neuer Messmethoden bedarf es einer Software für den Mikroprozessor (μC), der sog. Firmware und einer Software für die Bedienung durch den Benutzer. Aus Platzgründen wird auf die detaillierte Beschreibung beider verzichtet.

Die Bediensoftware unterstützt die Methoden der Ruhepotentialbestimmung (OCP), der zyklischen Voltammetrie (CV), der zyklischen Voltammetrie mit QCM-Kopplung (EQCM), der Chrono-Coulometrie (CC) und der Chrono-Potentiometrie (CP). Die Current Ramp Potentiometrie (CRP), welche ebenfalls in der Software verwirklicht ist, findet in der Elektrochemie keine Anwendung, ist aber zum Testen der Strombelastbarkeit von Stromableitern in Batterien ein hilfreiches Instrument.

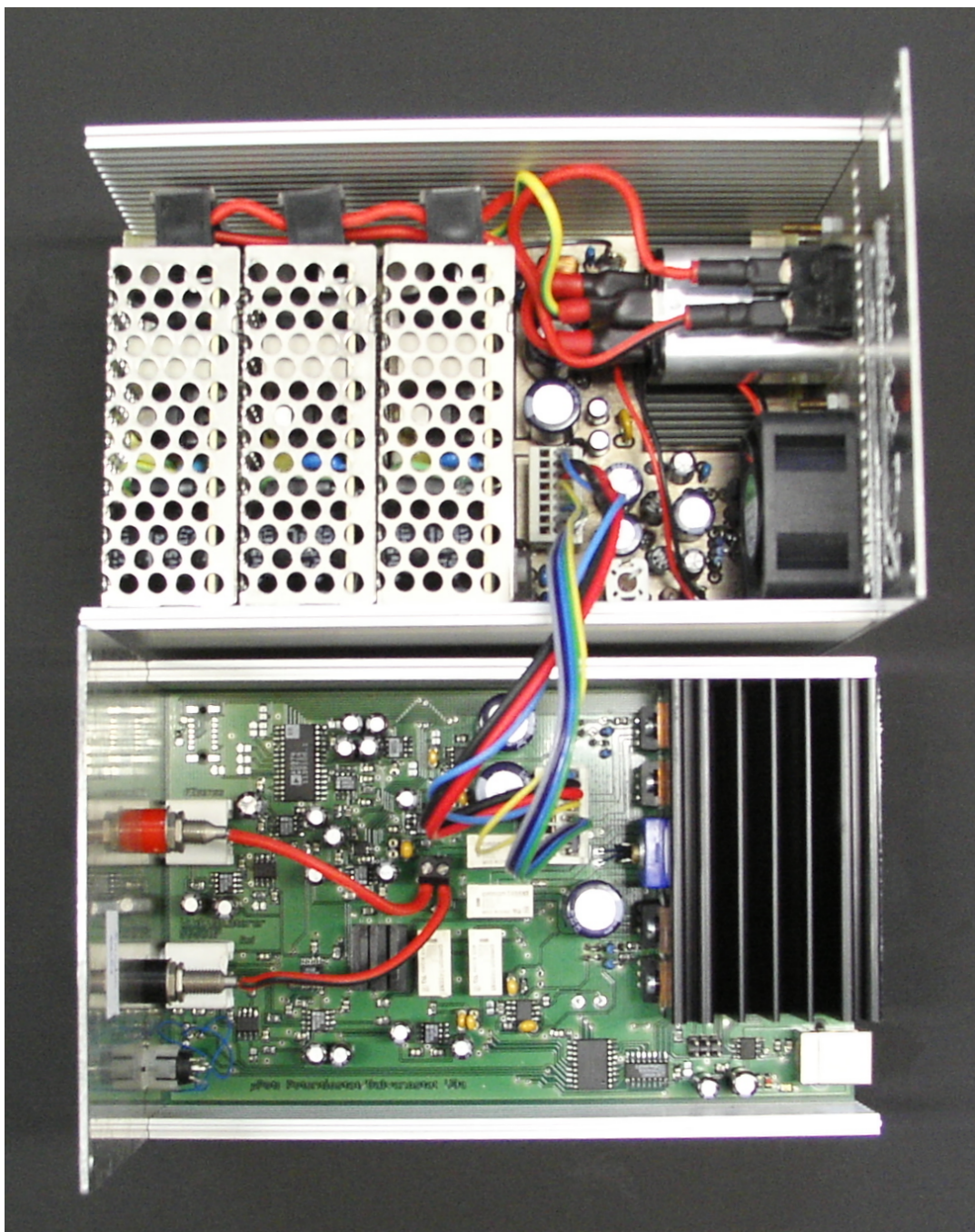


Abbildung 2.60: Geöffnetes Gerät. Oben: Netzteil. Unten: Potentiostat/Galvanostat. Details, siehe Text.

2.2.4 Kalibrierung

Obwohl im CubePOT die beste und genaueste zur Zeit verfügbare Schaltungstechnik Anwendung findet, zeigt es sich deutlich, dass eine Kalibrierung einen weiteren Zugewinn an Genauigkeit zu liefern vermag. Besonders dem Zusammenspiel der einzelnen Komponenten wird hier gesondert Rechnung getragen. Zum Kalibrieren wird eine Kalibrierzelle verwendet, bestehend aus schaltbaren Präzisionswiderständen, die wie folgt noch gezeigt wird. Durch Vermessen der Strom- und Spannungskurven kann auf den internen Fehler zurückgeschlossen werden und Parametersätze angelegt werden, die interne Abweichungen ausgleichen.

2.2.4.1 Kalibrierzelle

Die zu den Kalibrierzwecken verwendete Zelle besteht aus einer speziellen Verschaltung zweier Widerstände, siehe Abbildung 2.61.

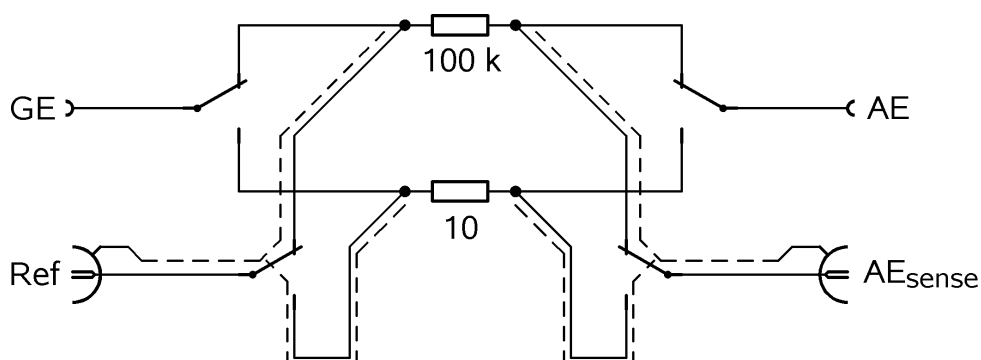


Abbildung 2.61: Verschaltung der Kalibrierzelle. Die vier Schaltkontakte sind innerhalb eines mechanischen Schalters zusammengefasst, so dass zwischen den beiden Kalibrierwiderständen umgeschaltet werden kann. Über die Anschlüsse AE, AE_{sense}, GE und Ref wird die Zelle mit dem Potentiostaten verbunden. Die beiden aktiven Schirmungen der Messleitungen sind gestrichelt eingezeichnet.

Im Inneren eines geschirmten Gehäuses ist ein präziser Leistungswiderstand der Firma Powertron (Teltow) auf einen Kühlkörper montiert. Dieser Spezialwiderstand zeichnet sich durch eine hohe absolute Genauigkeit des Nennwertes von $10 \, \Omega \pm 0,05 \, \%$ aus. Der außergewöhnliche Temperaturkoeffizient (TK) von $\pm 5 \, \text{ppm K}^{-1}$ wird durch eine Speziallegierung erreicht. Elektrisch wird dieser Widerstand im TO-220 Gehäuse in der sog. Vierleitertechnik verdrahtet. Dabei

werden zwei der elektrischen Anschlüsse dafür verwendet, den hohen Stromfluss zu ermöglichen, an dem anderen Anschlusspaar wird die abfallende Spannung zurückgemessen.

Neben diesem Leistungswiderstand wird ein zweiter Widerstand dafür verwendet, kleinere Strombereiche zu kalibrieren. Dieses Präzisionsbauteil hat einen Widerstand von 100 k Ω mit einem Absolutfehler von $\pm 0,1$ %.

Wie Abbildung 2.61 zeigt, werden die beiden Widerstände abwechselnd mit einem Schalter mit vier gleichschaltenden Schaltkontakten zwischen die Anschlüsse für GE und AE geschleift, die abfallende Spannung wird an die Anschlüsse AE_{sense} und Ref zurückgeführt. Für die Konnektierung von GE und AE werden Leitungen mit 4 mm-Bananenanschlüssen, für AE_{sense} und Ref werden zwei geschirmte Leitungen mit BNC-Anschlüssen verwendet. Die vom CubePOT gelieferten aktiven Schirmspannungen (gestrichelt eingezeichnet) werden bis an die Widerstände selbst weiter fortgeführt. Dies ermöglicht ein Maximum an Störfestigkeit und Qualität der Kalibrierung.

2.2.4.2 Kalibriervorgang

Den Kalibriervorgang des Gerätes selbst übernimmt die bereits vorgestellte Software. Es werden dabei fünf Kalibrierschritte unternommen. Weiter wird angenommen, dass der interne Analog/Digital-Wandler (ADC) auf seinen vier Kanälen maximal und reproduzierbar genau ist.

1. Eine CV-ähnliche Methode wird mit angeschlossenem 100 k Ω Widerstand dazu verwendet, den internen Digital/Analog-Wandler (DAC) gegen den ADC zu kalibrieren. Dabei wird ein linearer Spannungssweep von -5 auf +5 Volt angewendet, mit einem Vorschub von $v = 0,2$ V s⁻¹.
2. Wie im ersten Schritt wird ein - nun korrigierter - Spannungssweep über den gleichen Widerstand angewendet, um die Strommessung ohne Verwendung der Stromendstufe (PA₂ in Abbildung 2.53) für potentiostatische Messmethoden zu kalibrieren.
3. Ein galvanostatischer linearer Sweep (CRP) im Bereich von -80 bis +80 μ A wird über den gleichen Widerstand gefahren, mit einem Stromvorschub von 12 μ A s⁻¹. Dabei werden die Korrekturparameter für galvanostatische Messungen mit geringen Strömen gewonnen.

4. Ein erneuter galvanostatischer Sweep, im Bereich von -800 bis +800 mA, mit einem Stromvorschub von 80 mA s^{-1} über den nun eingewechselten $10 \text{ } \Omega$ Widerstand, liefert die Korrekturparameter für galvanostatische Messungen mit großem Strom unter Verwendung der Stromendstufe.
5. Zuletzt wird ein linearer Spannungssweep (-5 bis +5 V, $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$) über den $10 \text{ } \Omega$ Widerstand aufgeprägt, um die Kalibrierparameter für potentiostatische Messungen mit großen Strömen unter Verwendung der Stromendstufe zu gewinnen.

Alle Messwerte werden durch lineare Ausgleichsrechnung in Hinsicht auf Achsenabschnitt und Steigung ausgewertet und in die Korrekturparameter umgerechnet, welche im Gerät gespeichert durch die Betriebssoftware verwendet werden können.

Tabelle 2.6 zeigt dabei die Genauigkeiten eines typischen Gerätes vor und nach der Kalibrierung für potentiostatische Methoden.

Bereich: 1 A, Referenzwiderstand $10 \text{ } \Omega$				
		Parameter	Abs. Fehler	Verb.
Offset A	unkalibriert	$-2,866 \cdot 10^{-4} \pm 2,9 \cdot 10^{-7}$	287 ppm	84
	kalibriert	$3,3 \cdot 10^{-6} \pm 2,8 \cdot 10^{-7}$	3,3 ppm	
Lin. A V ⁻¹	unkalibriert	$0,101090 \pm 1,0 \cdot 10^{-7}$	1 %	100000
	kalibriert	$0,100000 \pm 1,0 \cdot 10^{-7}$	≈0,1 ppm	

Bereich: 100 μA , Referenzwiderstand $100 \text{ k}\Omega$				
		Parameter	Abs. Fehler	Verb.
Offset A	unkalibriert	$-3,026 \cdot 10^{-8} \pm 3,3 \cdot 10^{-11}$	300 ppm	75
	kalibriert	$4 \cdot 10^{-12} \pm 1,2 \cdot 10^{-10}$	≈4 ppm	
Lin. A V ⁻¹	unkalibriert	$9,99788 \cdot 10^{-6} \pm 1,1 \cdot 10^{-11}$	200 ppm	67
	kalibriert	$9,99997 \cdot 10^{-6} \pm 4,1 \cdot 10^{-11}$	3 ppm	

Tabelle 2.6: Offset und Linearität bei der Vermessung eines Referenzwiderstandes vor und nach der Kalibrierung. Der Vorgang ist für zwei Strommessbereiche durchgeführt, im 1 A-Bereich (obere Tabelle) und im 100 μA -Bereich (untere Tabelle). Die absoluten Fehler sind im Falle des Offsets auf den gesamten Messbereich (1 A, bzw. 100 μA), im Falle der Linearität auf die Abweichung vom Wert des Widerstandes ($10 \text{ } \Omega$ bzw. $100 \text{ k}\Omega$) bezogen. Die Verbesserung (Verb.) ist als Faktor angegeben.

Es zeigt sich, dass das Gerät bereits ohne Kalibrierung überraschend genau arbeitet, gerade im 100 μA -Bereich sind die Fehler bei nur einigen hundert ppm anzusiedeln. Durch Kalibrierung ergibt sich jedoch für den kleinen Strombereich, sowohl für die Korrektur des Offsets, als auch für die Korrektur der Nichtlinearität eine durchschnittliche Verbesserungsmöglichkeit um den Faktor 70. Die Möglichkeit, im 1 A-Bereich derartig hohe Verbesserungen (vom Faktor 10^5) an der Linearität vorzunehmen, ist darin begründet, dass als Strommesswiderstand im Gerät ein relativ ungenauer Typ mit 2 % Nennwertfehler verbaut werden musste.

Ähnliche Verbesserungen lassen sich auch für die galvanostatischen Methoden erzielen, aus Platzgründen werden sie hier nicht dargestellt. Schlussendlich sind reproduzierbare Genauigkeiten im Bereich von unter 5 ppm zu erzielen, ein phänomenaler Wert.

2.2.5 Testmessung: CV an Hexacyanoferrat

Durch die Kalibriermessungen wurde die elektronische Funktionalität hinreichend bestätigt, erst aber durch Messungen am realen chemischen System kann eine einwandfreie Funktionalität bestätigt werden. Daher werden in einigen Versuchsreihen Standardmessungen durchgeführt.

Das Modellsystem Hexacyanoferrat (II/III) ist ein weitläufig reversibles und gut dokumentiertes 1-Elektronensystem [101, 102].

CV Messungen am System mit einem Gehalt von $c = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ werden mit Scanraten (v) von 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1200, 1500, 2000, 2500 und 3000 mV s^{-1} durchgeführt. Zwischen 5 und 50 mV s^{-1} werden 5 Zyklen, zwischen 75 und 450 mV s^{-1} 10 Zyklen und ab 500 mV s^{-1} 20 Zyklen aufgenommen. Das Potential wird dabei zwischen +750 mV und -200 mV zuerst in kathodische Richtung, der Messmethode entsprechend, linear verändert.

Zur Durchführung der Testmessungen wird ein VA-Stand der Firma Metrohm verwendet, die Zelle wird auf $25 \pm 0,6 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Wasserthermostaten thermostatisiert. Die Messungen werden in typischer Dreielektrodenanordnung (DEA) durchgeführt. Als Arbeitselektrode (AE) dient eine Platinscheibenelektrode mit

einer Fläche von $0,0707 \text{ cm}^2$. Als Gegenelektrode (GE) findet eine Platinstiftelektrode, als Referenz (Ref) eine Ag/AgCl-Elektrode der Firma Radiometer Verwendung.

Die Referenzelektrode wird vor Beginn der Messreihe frisch aufbereitet. Dazu wird die Fritte mit konzentrierter Salpetersäure gesäubert und die Elektrode nach Spülen mit Millipore-Wasser mit konzentrierter KNO_3 -Lösung befüllt. Das Potential dieser Elektrode weist dabei in konzentrierter KNO_3 -Lösung gegen die arbeitsgruppenintern verwendete Urreferenzelektrode SE 11 der Firma Sensortechnik Meinsberg (Meinsberg) keine signifikante Abweichungen des Nullpotentials auf. Alle Potentiale werden daher in Abhängigkeit von der Referenzelektrode dargestellt, soweit nicht anders angegeben.

Die Lösungen werden leicht mit Salpetersäure angesäuert, um Bildung von Preussisch Blau [103] zu unterdrücken. Sauerstoff wird ausgetrieben, indem die Lösung mit Stickstoff gespült und gesättigt wird. KNO_3 ($c = 1 \text{ mol L}^{-1}$) wird als Leitsalz verwendet.

Die so aufgenommenen Messungen werden zuerst hinsichtlich gerätespezifischer Parameter und anschließend auf chemische Größen hin untersucht.

Die Genauigkeit der eingestellten Spannungen und der rückgemessenen Ströme wurde schon im Rahmen der Kalibrierung untersucht. Um aber die Verlässlichkeit des CubePOTs hinsichtlich eingestellter Vorschubgeschwindigkeiten (v) zu untersuchen, werden zunächst die gewünschten und am Gerät eingestellten Vorschubgeschwindigkeiten gegen die tatsächlich ermittelten Werte aufgetragen. Dazu wird mit einem digitalen Speicheroszilloskop, welches mit einem Computer verbunden ist, die Spannung am DAC (siehe Abbildung 2.53) des CubePOTs abgegriffen. Die somit ermittelte Vorschubgeschwindigkeit (v_{ist}) wird daraufhin gegen die eingestellte Vorschubgeschwindigkeit (v_{soll}) aufgetragen. Die Auftragung ist in Abbildung 2.62 dargestellt.

Eine lineare Ausgleichsrechnung liefert dabei eine Steigung der dargestellten Gerade von $0,9996 \pm 0,0004$ und einen Offset von 0.001 mV s^{-1} . Die Raten werden also mehr als zufriedenstellend vom Gerät verwirklicht.

Da der Potentiostat die analogen Spannungen - wie schon vorgestellt - diskretisiert durch einen DAC darstellen muss, ist es von großem Interesse, wie die Größe des Spannungssprungs (Gap) von der Vorschubrate (v) abhängt. Im Idealfall kann der Potentiostat Spannungen mit einer minimalen Diskretisierung von etwa $305 \text{ } \mu\text{V}$ vorgeben. Wird die Vorschubgeschwindigkeit jedoch zu hoch,

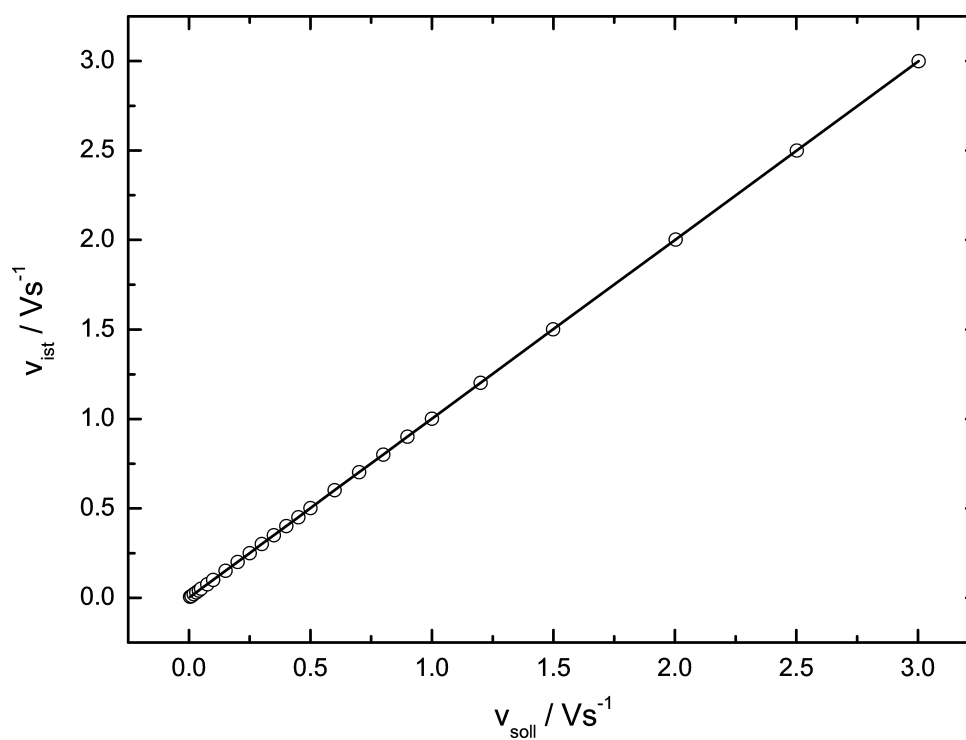


Abbildung 2.62: Auftragung der extern ermittelten Vorschubgeschwindigkeit v_{ist} gegen die gewünschte und am Gerät eingestellte Vorschubgeschwindigkeit v_{soll} .

werden größere Spannungssprünge erzeugt. Abbildung 2.63 zeigt dieses Verhalten deutlich auf.

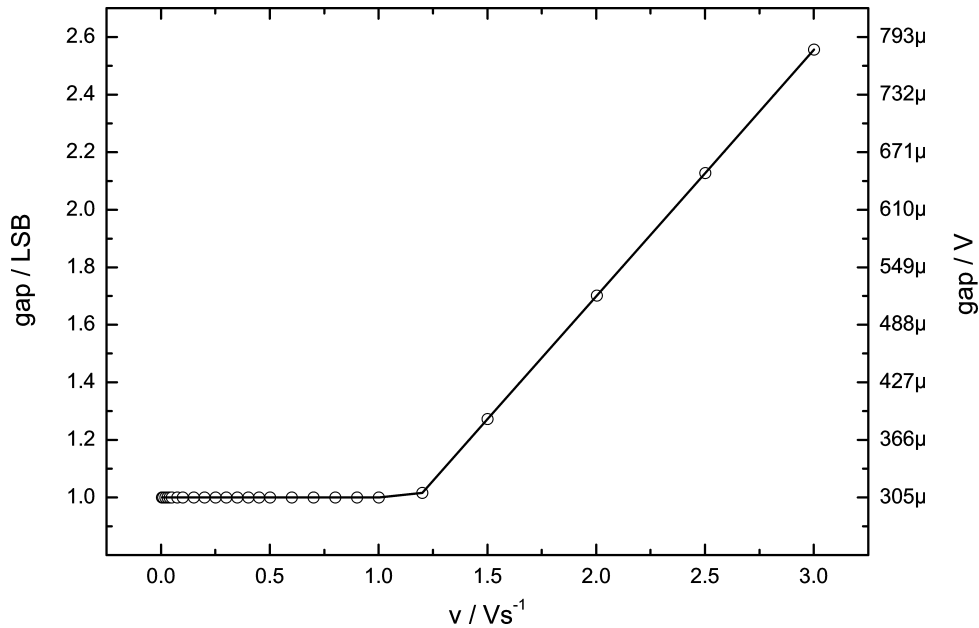


Abbildung 2.63: Spannungssprung der Diskretisierung (gap) in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit v angegeben als Vielfaches der kleinsten diskretisierbaren Größe (LSB, least significant bit) bzw. als Spannung.

So ist zu erkennen, dass **ab** einer Vorschubgeschwindigkeit (v) von etwa $1,2 \text{ V s}^{-1}$ eine lineare Anhebung des Gaps im Zeitmittel stattfindet. Eine Ausgleichsrechnung ermittelt einen Faktor für das Derating von etwa $260 \cdot 10^{-6} \text{ s}$. Auch diese Werte sind überraschend gut, so dass der CubePOT uneingeschränkt verwendet werden kann, selbst für höhere Spannungsvorschubgeschwindigkeiten.

Abbildung 2.64 zeigt den jeweils letzten Scan der gemessenen CVs bei den genannten Scangeschwindigkeiten.

Die Auswertung der Peakströme nach Randles-Sevcik [104] ist in Abbildung 2.65 dargestellt. Es errechnen sich Steigungen von $-6,68 \pm 0,07 \text{ mA cm}^{-2} \text{ V}^{-\frac{1}{2}} \text{ s}^{\frac{1}{2}}$ für den kathodischen Teil und $7,16 \pm 0,09 \text{ mA cm}^{-2} \text{ V}^{-\frac{1}{2}} \text{ s}^{\frac{1}{2}}$ für den anodischen Teil.

Daraus errechnen sich nach der Formel [105, Kap. 6.2.19]

$$j_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} \sqrt{D} c \sqrt{v} \quad (2.32)$$

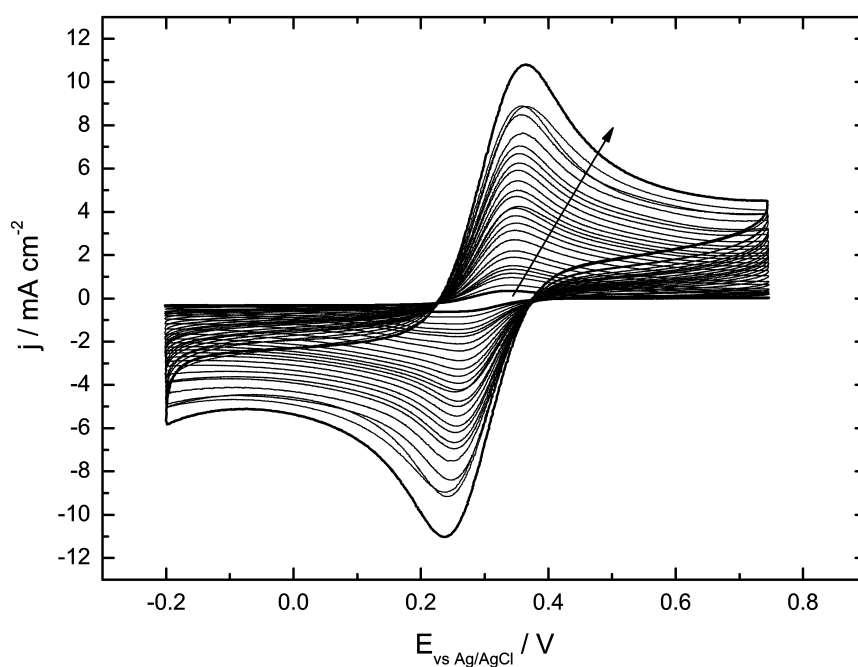


Abbildung 2.64: Zyklische Voltammogramme in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit des Systems $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($c = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, mit KNO_3 ($c = 1 \text{ mol L}^{-1}$) als Leitsalz). Der Pfeil gibt die Richtung der Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit an. Diese wird im Bereich zwischen 5 mV s^{-1} und 3 V s^{-1} variiert.

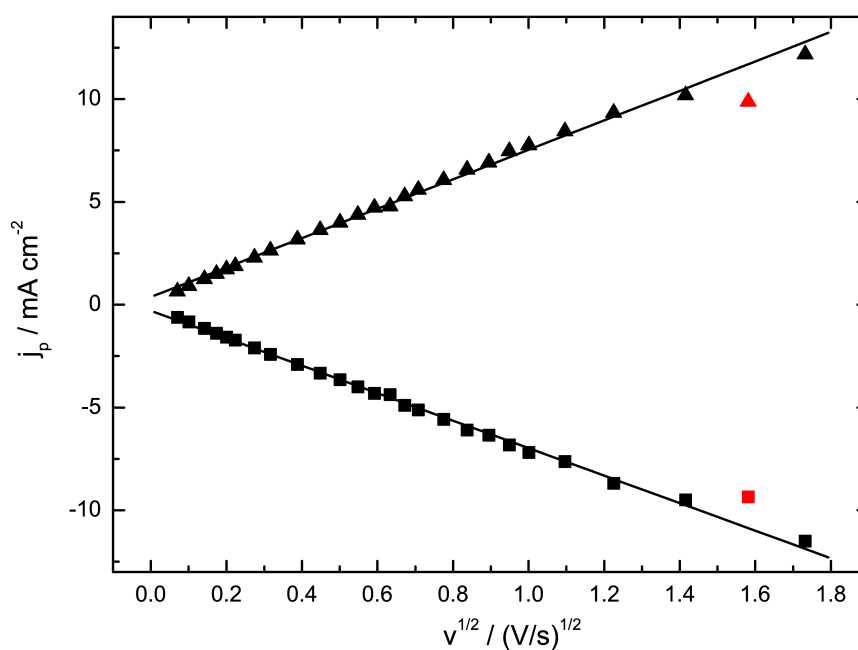


Abbildung 2.65: Auswertung der anodischen und kathodischen Peakströme (siehe Abbildung 2.64) nach der Methode von Randles und Sevcik.

der kathodische (reduktive) und der anodische (oxidative) Diffusionskoeffizient $D_R = 0,62 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_O = 0,71 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. v ist die Vorschubgeschwindigkeit, j_p ist die Peakstromdichte und c der Gehalt der untersuchten Spezies.

Die ermittelten Werte stimmen mit denen der Messungen von Konopka et. al. [102] und Arvia et. al. [101] bis auf wenige Prozent überein.

Weitere Testmessungen wurden durchgeführt, darunter Messungen zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mittels Ultramikroelektroden (UMEs), mittels der rotierenden Scheibenelektrode nach Levich [106] oder mittels der extra angefertigten rotierenden Doppelscheibenelektrode nach Heitz [107], siehe Abbildung 2.66. Um den Rahmen dieser Arbeit nicht zu sprengen, sei auf die Literaturstellen [108] und [109] verwiesen.



Abbildung 2.66: Rotierende Doppelscheibenelektrode nach Heitz [107] in Kombination mit einem Schaft, passend zu dem Rotator RDE710 des Herstellers Gamry (USA), baugleich mit dem Modulated Speed Rotator der Firma Pine Research Instrumentation (USA). Isolierter Aufbau, abwechselnd aus Teflon und Edelstahl. Details in der Arbeit von Stock [108].

2.2.6 Geräte-Parameter

Die elektronischen Eigenschaften des CubePOTs lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Spannungsvorschubgeschwindigkeit (v): 0,4 mV s⁻¹ bis 10 V s⁻¹
- Regelspannungsbereich: ± 28 V
- maximaler Ausgangsstrom: ± 1 A
- maximale Polarisationsspannung: ± 10 V
- vier Strombereiche: 1 A, 10 mA, 100 μ A, 10 μ A
- beste Stromauflösung: 3 nA
- beste Spannungsaflösung: 305 μ V
- Genauigkeit nach Kalibrierung: besser 5 ppm, bezogen auf den gesamten Messbereich
- Referenz-Eingangsimpedanz: 1 T Ω
- besonders sanfte Zellschaltung, Ultrasoft Cell-Switch
- aktive Abschirmung der Messleitungen (Guarding)

Mechanische Eigenschaften:

- Abmessungen (BxTxH): 10 x 16 x 11 cm
- Gewicht: 1800 g

Die Betriebssoftware ermöglicht folgende Anwendungsbereiche:

- Ruhepotentialmessung (OCP)
- zyklische Voltammetrie (CV)
- Chrono-Coulometrie (CC)
- Chrono-Potentiometrie (CP)
- Current Ramp Potentiometrie (CRP)
- zyklische Voltammetrie mit QCM-Kopplung (EQCM)

Gerade wegen der hohen Eingangsimpedanz, der hohen Leistungsfähigkeit (etwa 30 Watt) bei gleichzeitig sehr guter Stromauflösung und einer Genauigkeit von besser als 5 ppm, braucht dieses Gerät den Vergleich mit kommerziell erwerb-baren Geräten nicht zu scheuen, vor allem wenn man das Gewicht von unter

2 kg in Betracht zieht. Durch die minimalen Ausmaße ist das Gerät bestens geeignet, innerhalb des Handschuhkastens eingesetzt zu werden. Die Anordnung des Ultrasoft Cell-Switches stellt eine Neuerung dar.

2.3 Hochauflösendes Digitalthermometer zur Verwendung mit der EQCM



Abbildung 2.67: Frontansicht des Präzisionsthermometers. Ein Temperaturfühler ist angeschlossen. Das komplette Thermometer ist in einem Aluminiumgehäuse mit den Außenmaßen von 100 x 100 x 60 mm untergebracht.

Mit der Möglichkeit, mittels der Quarzmikrowaage hochaufgelöst und mit größter Präzision Massenänderungen zu verfolgen, welche u.a. durch elektrochemische Abscheidungen herbeigeführt werden können, ist es parallel dazu von großem Interesse, die Temperatur im Messaufbau zu überwachen.

Zu diesem Zweck steht ein eigens entwickeltes digitales Präzisionsthermometer zur Verfügung. Aufbauend auf den Entwürfen, Geräten und Patenten von Schweiger [110, 111, 112, 113] wurde das Thermometer weiter verbessert und für den handlichen und zuverlässigen Einsatz umkonstruiert.

2.3.1 Temperaturfühler

Als Temperaturfühler findet der Thermistor (NTC) 30K6A1A der Firma Beta-therm (BetaTHERM Corporation, Shrewsbury, MA, USA) Einsatz. Der Hersteller bezeichnet diesen Typen von Temperaturfühler als “interchangeable”, das heißt, sobald der Fühler gegen einen gleichen Typen ausgetauscht wird, ist im Bereich zwischen 0 und 70 °C mit einer gemessenen Temperaturabweichung von allerhöchstens 0,1 °C zu rechnen. Der Hersteller propagiert diesen Sensortyp daher als potentiellen Nachfolger des Industriestandards [114] Platindrahtfühler (PT100, PT1000). Und tatsächlich verdienen diese Halbleitersensoren ihren schlechten Ruf in Bezug auf Langzeitstabilität in keinster Weise, Sydenham und Collins [115] erreichten Stabilitäten von $\pm 200 \mu\text{K}/1000 \text{ h}$, auch Schweiger berichtete 30 mK über sechs Monate [110]. Der Hersteller Betatherm selbst gibt die Langzeitstabilität mit 0,097 K über neun Jahre bei einer konstanten Lagertemperatur von 75 °C an. Dies ist nicht zuletzt die Folge neuer Schnitttechniken des Halbleitermaterials [116] und Verbesserungen in der Mikrostruktur, wie auch die Folge von Voralterungsprozessen des Herstellers.

Außerdem weisen diese Sensoren eine sehr dynamische Widerstandsänderung mit der Temperatur auf, also einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten. Dieser ist mindestens zehn mal größer [117] als der der Platinsensoren. Auch die geringen mechanischen Ausmaße machen diesen Sensor ideal für den Einsatz in platzbeschränkten Applikationen, siehe Abbildung 2.68.

2.3.2 Technischer Aufbau

Zahlreiche Brückenschaltungen sind in der Arbeitsgruppe und dem Lehrstuhl seit langer Zeit im Einsatz, um Temperaturen messtechnisch zu erfassen. Meistens handelt es sich dabei um Wechselspannungsbrücken nach Wheatstone mit Widerstandsdekaden, Sinusgenerator, Betrags- und Phasendetektor, einer Abstimmvorrichtung nach Wagner und einer thermischen Ausgleichsleitung, um den Widerstandswert eines PT100 Temperaturmesswiderstandes zu bestimmen. Diese Technik ist ob der präzisen DC-Techniken der letzten Jahre aus den wissenschaftlichen Anwendungsgebieten verschwunden, wenngleich Unni et. al. [118] vor kurzem einen hochstabilen Thermostaten auf Brückenbasis vorstellten und dessen beeindruckende Langzeitstabilität ($\pm 45 \mu\text{K h}^{-1}$) aufzeigten.

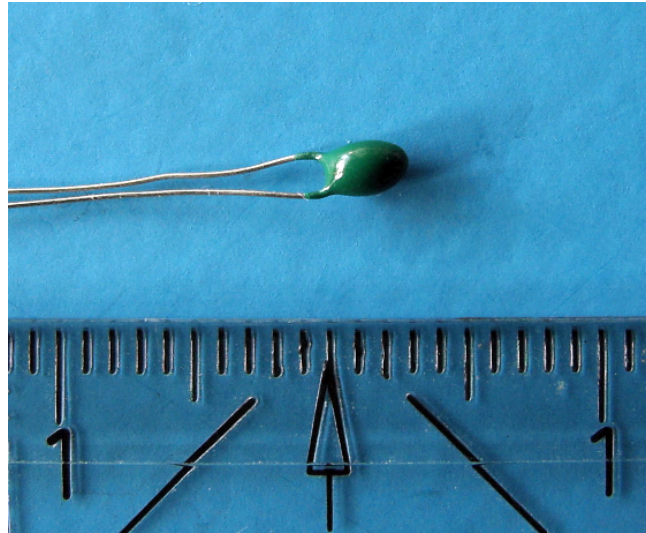


Abbildung 2.68: Präziser Temperaturfühler vom Typ 30K6A1A der Firma Be-tatherm. Der Durchmesser des stecknadelkopfgroßen Fühlers beträgt etwa 2,4 mm.

Der Thermistortyp 30K6A1A weist bei 25 °C einen Widerstandswert (R_T) von 30 k Ω auf. Mit diesem hohen Wert und dem sehr hohen Temperaturkoeffizienten ist es durchaus sinnvoll, auf solch eine typische Brückenschaltung zu verzichten. Stattdessen wird, ähnlich den Schaltungen Ibrahims [119, Kap. 5.6.2], ein sehr viel einfacher zu realisierender Spannungsteiler aufgebaut, vgl. Schaltung in Abbildung 2.69.

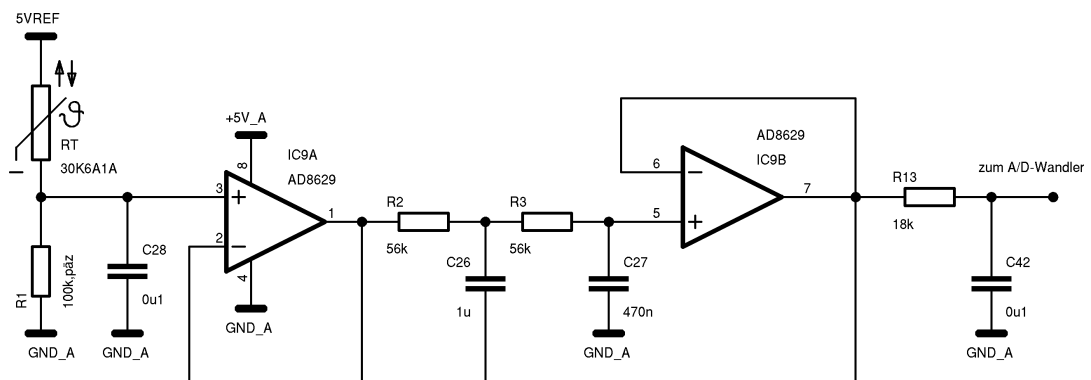


Abbildung 2.69: Der Thermistor (R_T) bildet mit dem Präzisionswiderstand (R_1) einen Spannungsteiler. Anschließend wird das Spannungssignal weiter durch Filterung aufbereitet. Details, siehe Text.

Als Verbindung des in ein Glasröhrchen eingebauten Thermistors mit dem Thermometer über eine spezielle Anschlussleitung fungiert ein Präzisionssteckverbinder der Firma Lemo (München), in praktisch zu bedienender push-pull-

Ausführung. Stecker und Buchse sind direkt von Lemo unter den Bestellnummern *FFP.0S.304.CLAC32* und *EXP.0S.304.HLN* zu beziehen. Im Glasröhrchen wird der Thermistor mit Wärmeleitpaste in Wärmekontakt mit der inneren Glaswandung gebracht. Mit dem Thermistor und einem Präzisionswiderstand (R1) mit 100 k Ω wird der Spannungsteiler aufgebaut. Entgegen dem Aufbau von Schweiger [110] wird anstelle von 2,5 V eine Referenzspannung (U_{ref}) von 5 V über den Spannungsteiler angelegt. Als Präzisionswiderstand wird ein Spezialtyp gewählt, mit einer hohen absoluten Genauigkeit von $\pm 0,1 \%$ und einem besonders niedrigen Temperaturkoeffizienten von ± 5 ppm/K, welcher unter der Bestellnummer *CMF0805-100k* von der Firma SRT (Cadolzburg) bezogen werden kann. Die Referenzspannung U_{ref} (5VREF in Abbildung 2.69) wird von der elektrischen Referenz ADR445B [120] der Firma Analog Devices mit größter Genauigkeit und Stabilität erzeugt. Die absolute Genauigkeit wird mit $\pm 0,2 \%$, der Temperaturkoeffizient mit $\pm 1,5$ ppm/K und die Rauschspannung mit 2,25 μV_{pp} angegeben.

Der hochohmige Aufbau bringt eine - als Wärme dissipierte - elektrische Leistung von nur 40 μW bei 25 °C mit sich.

Das am Mittelpunkt des Spannungsteilers gegen Masse abgegriffene Signal wird mit einem Kondensator leicht von hochfrequenten Schwingungen durch die Bildung eines Tiefpasses befreit. Der Aufbau aus IC9A+B, R2, R3, C26 und C27 formt einen aktiven Tiefpass nach Sallen und Key [121]. R13 und C42 formen als Tiefpass eine Ladungsreserve für die Eingangsstufe des nachfolgenden ADCs.

Abbildung 2.70 stellt das Tiefpassverhalten all dieser Komponenten als Simulation dar.

Die markante 70 % Durchlassmarke (-3 dB_V) des Filters liegt dabei bei 4,3 Hz. Bei 50 Hz (Netzbrummen) zeigt der Filter bereits eine Abschwächung von -46,5 dB_V. Insgesamt weist der Filter damit ein respektables und nahezu lineares Gefälle von -41,3 dB_V pro Dekade auf. Entgegen normaler Tiefpassfilter, gebildet aus einer Kombination aus Widerstand und Kondensator, hat dieser Tiefpassfilter eine vierfache Wirksamkeit.

Da die Kondensatoren C28, C27 und C42 mit der Gerätemasse in Kontakt treten und parasitäre Gleichströme empfindlich die Genauigkeit der Messanordnung stören würden, werden die Spezialtypen MKS-02 [122] der Firma Wi-ma (Mannheim) benutzt, die sich durch besonders hohe Parallelwiderstände

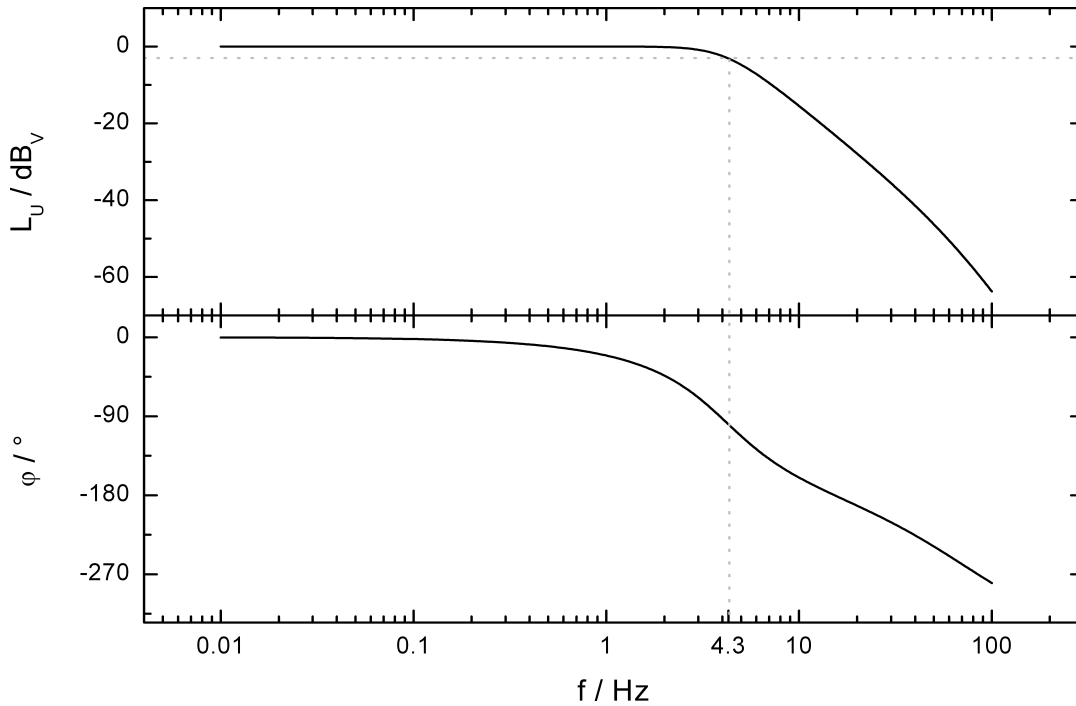


Abbildung 2.70: Tiefpassverhalten der analogen Signalaufbereitung, dargestellt im Bode-Diagramm.

im Bereich mehrerer zehn Gigaohm auszeichnen. Potentielle Leckströme gegen Gerätemasse können daher als vernachlässigbar klein betrachtet werden.

Als Operationsverstärker IC9 findet der AD8629 [123] der Firma Analog Devices Einsatz. Verglichen mit dem chopper-stabilisierten Operationsverstärker TLC2652 (Burr Brown), den Schweiger verwendet [110], weist dieser einige Vorteile auf, die in Tabelle 2.7 zusammengefasst sind. Vor allem das verbesserte Rauschverhalten und das Wegfallen von externen Verschaltungen der Chopper-Stabilisierung fallen positiv auf.

Größe	Einheit	AD8629	TLC2652
Offsetspannung	μV	1,0	2,0
Offsetdrift	nV K^{-1}	2	3
Rauschen	μV_{pp}	0,5	2,8
Eingangsleckstrom	pA	30	4
externe Verschaltung	–	nein	aufwändig

Tabelle 2.7: Vergleich der Operationsverstärker.

Der eben beschriebene Aufbau der analogen Eingangsstufe, samt Spannungsteiler und Anschlüsse, ist in vierfacher Ausführung aufgebaut. Somit entsteht ein

4-Kanal-Präzisionsthermometer.

Als Analog/Digital-Wandler (ADC) findet der neu auf dem Markt erschienene 24 bit ADC ADS1234 [124] der Firma Texas Instruments Anwendung. Dieser wandelt analoge Eingangsspannungen nach dem Prinzip des auf dem Wägeverfahren [63, Kap. 3] beruhenden $\Delta\Sigma$ -Verfahren. Mit erhöhter effektiver Auflösung von 23,5 bit (21,4 bit rauschfrei), gegenüber dem von Schweiger verwendeten ADS1241 [125] mit einer effektiven Auflösung von 21 bit, erreicht er theoretisch eine rauschfreie Spannungsauflösung von 0,4 μV und damit die höchste zur Zeit auf dem Markt verfügbare Auflösung. Im ADC selbst ist ein digitaler, nicht-linearer Tiefpassfilter enthalten, der additiv zum analog aufgebauten Tiefpassfilter besonders Frequenzen um 50, 60, 100 und 120 Hz mit einer Abschwächung von mehr als -150 dBV unterdrückt und damit weitere Störeinflüsse aus dem 220 V Lichtnetz ausfiltert.

Auf der digitalen Seite steuert der Mikroprozessor LPC2103 [126], ein 32 bit ARM7-Prozessor von NXP (vormals Philips) den ADC. Dieser Prozessor ist überdies für die Kommunikation mit der USB-Schnittstelle und dem eingebauten Display zuständig. Wie üblich findet die integrierte USB Kommunikationsschaltung FT232 [66] Verwendung. Das komplette Thermometer wird dabei aus dem USB-Bus mit der Betriebsspannung versorgt. Der Isolator ADUM1201 [69] stellt sicher, dass Masseschleifen verhindert werden. Als Display kommt das sehr kompakte EA-DOGM 162 zum Einsatz, eine zweizeilige (2 x 20 Zeichen) Ausführung der Firma Electronic Assembly (Gilching bei München).

Der Prozessor wird durch ein Programm gesteuert, welches mit der Entwicklungssuite Crossworks von Rowley (Gloucestershire, United Kingdom) in der Programmiersprache C erstellt wird. Der Prozessor wird durch Verwendung spezieller C-Bibliotheken dazu befähigt, mit double-precision Fließkommaarithmetik mathematische Operationen auf bis zu 17 Nachkommastellen genau durchzuführen. Dies unterscheidet ihn grundlegend von den Prozessoren der AVR-Serie ATmega von Atmel, die in den vorhergehenden Thermometerversionen Verwendung fanden und maximal mit single-precision Arithmetik (entspricht etwa acht Nachkommastellen) arbeiten konnten.

2.3.3 Rauschverhalten

Um die reale Auflösung des Thermometers bestimmen zu können, wird ein Vor-test durchgeführt. Dazu wird das Thermometer komplett aufgebaut, statt der

Thermistoren werden jedoch rauscharme Präzisionswiderstände angeschlossen. Daraufhin werden Messungen der Spannung am Spannungsteiler über einen längeren Zeitraum vorgenommen. Die Spannungen werden gemittelt und um diesen Mittelwert Spannungssprünge der Anzahl ihres Auftretens nach ausgezählt. Für zwei Kanäle ist das Verhalten in Abbildung 2.71 als Histogramm dargestellt.

Als Rauschgröße wird die Standardabweichung des Mittelwertes herangezogen und zu 4 μV bestimmt. Dies entspricht einer effektiven Auflösung von 20,25 bit des Analog/Digital-Wandlers (ADC). Die Auflösung ist also etwas mehr als 1 bit niedriger, als bestenfalls erzielbar gewesen wäre. 4 μV Spannungsauflösung stellen trotzdem ein unerwartet gutes Ergebnis dar.

2.3.4 Übertragungsfunktion

Heißleiter oder NTC-Widerstände sind elektrisch leitfähige Halbleitermaterialien, deren elektrischer Widerstand mit steigender Temperatur sinkt, sie haben also einen negativen Temperaturkoeffizienten. Der Kurvenverlauf beschreibt dabei im Prinzip die Form eines exponentiellen Verlaufes.

Als aktives Bauteil im Spannungsteiler ändert sich damit auch die Spannung U , die als Messgröße am ADC zugänglich ist. Für die Spannung U des Spannungsteilers, mit R_T als Thermistor-Widerstand, U_{ref} als Referenzspannung und R_{prz} als Präzisionswiderstand mit 100 k Ω , gilt:

$$U = U_{ref} \frac{R_{prz}}{R_{prz} + R_T} \quad (2.33)$$

Das Verhalten von R_T und U in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 2.72 dargestellt. Im Mikroprozessor des Thermometers wird die vom ADC bestimmte Spannung U durch Auflösen von Formel 2.33 in einen Widerstandswert, also in R_T umgerechnet. Daraus wird nach der von Steinhart und Hart 1968 empirisch entwickelten Gesetzmäßigkeit [127] die Temperatur (T bzw. ϑ) berechnet. Es gilt:

$$\frac{1}{T} = A + B \cdot \ln \frac{R_T}{R_0} + C \cdot \left(\ln \frac{R_T}{R_0} \right)^3 \quad (2.34)$$

$R_0 = 1 \Omega$, die initialen Parameter A , B und C werden für die Thermistoren der

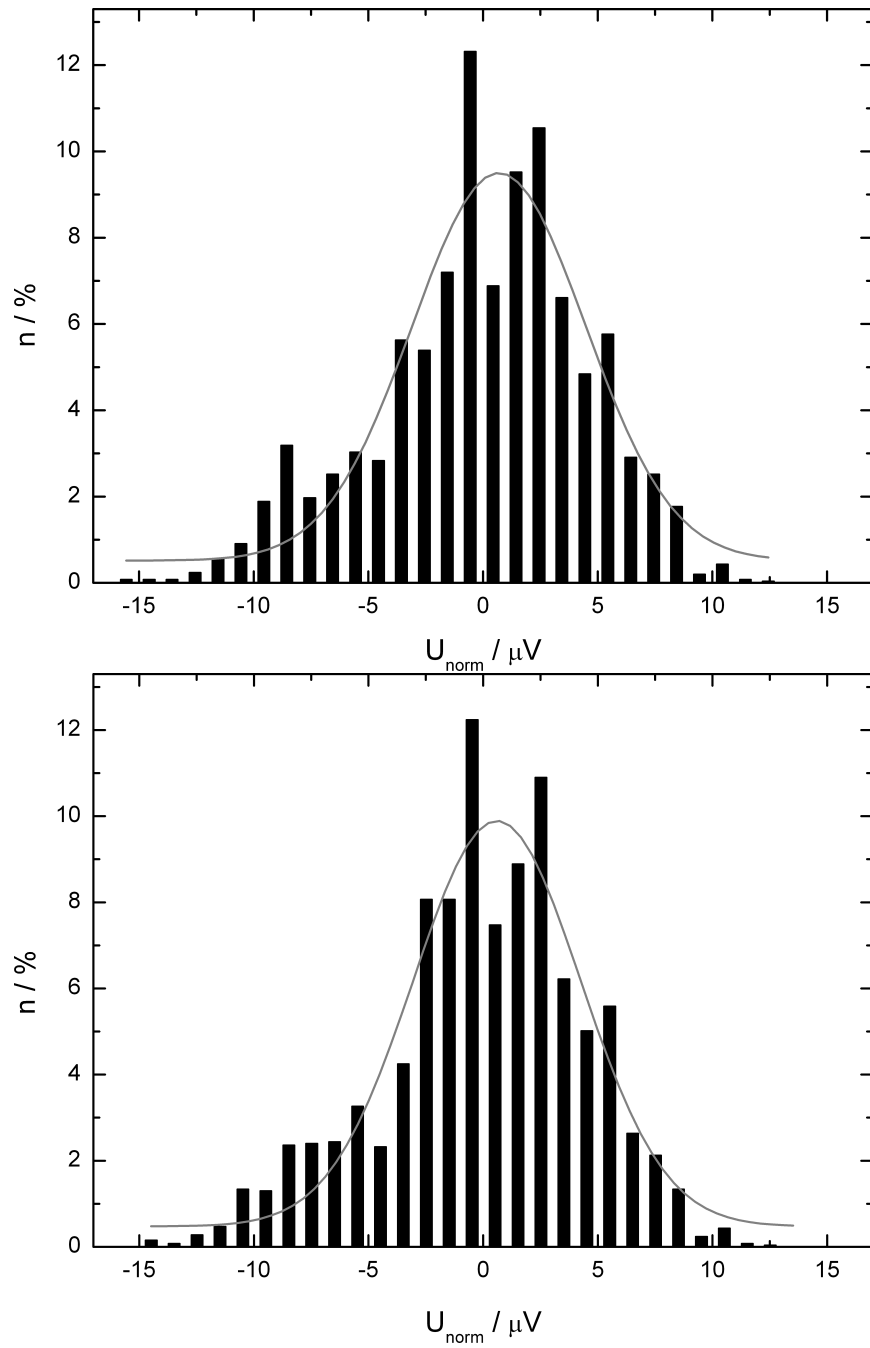


Abbildung 2.71: Rauschverhalten des Thermometers. Exemplarisch sind die Histogramme der ersten beiden Kanäle dargestellt.

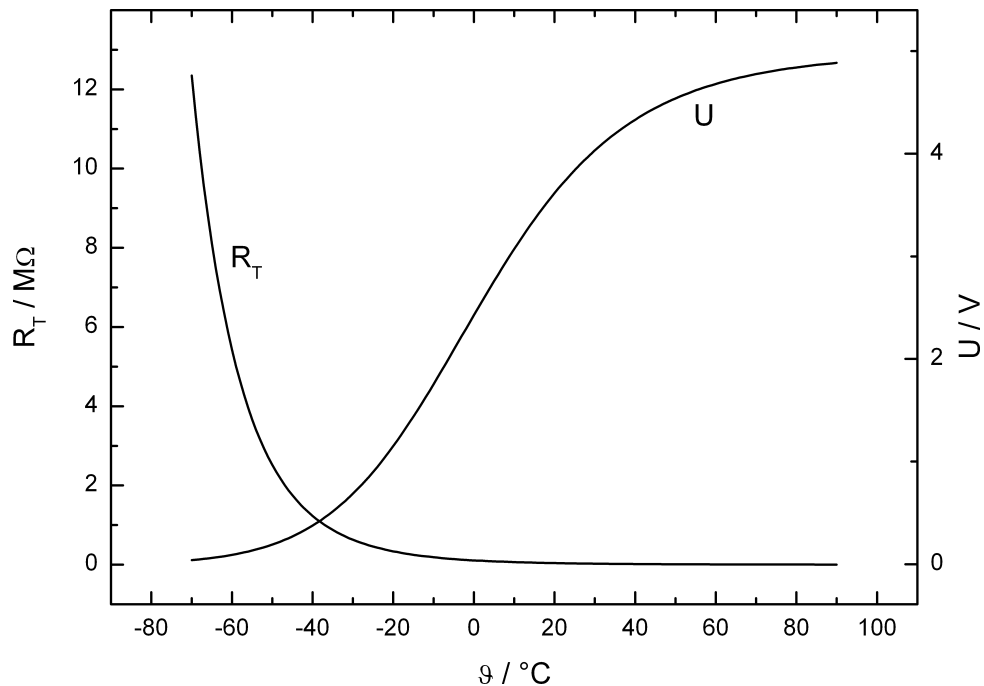


Abbildung 2.72: Verhalten des Widerstandes (R_T) des Thermistors und der Spannung U am Spannungsteiler in Abhängigkeit der Temperatur ϑ .

Baureihe 30K6A1A vom Hersteller (leider ohne Fehlerangaben) angegeben:

$$A = 1,068981 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad (2.35)$$

$$B = 2,120700 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$C = 9,019537 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$$

Unter Verwendung dieser Parameter garantiert der Hersteller eine absolute Genauigkeit der Temperaturmessung von $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ im Temperaturbereich zwischen 0 und $70 \text{ }^\circ\text{C}$ für alle seine Bauteile.

Die durch Formel 2.34 errechnete Temperatur (T bzw. ϑ) wird vom Thermometer angezeigt und kann über die USB-Schnittstelle von einem Computer abgerufen werden.

2.3.5 Auflösung

Aus der mathematischen Übertragungsfunktion (Formel 2.33 und 2.34) und dem bekannten Rauschverhalten der Spannung ($4 \text{ } \mu\text{V}$), wird die von der Temperatur

abhängige Auflösung ΔT des Thermometers unter Verwendung der Temperaturfühler 30K6A1A mit den Standardparametern (Formel 2.35) berechnet, wie in Abbildung 2.73 dargestellt und in Tabelle 2.8 zusammengefasst ist.

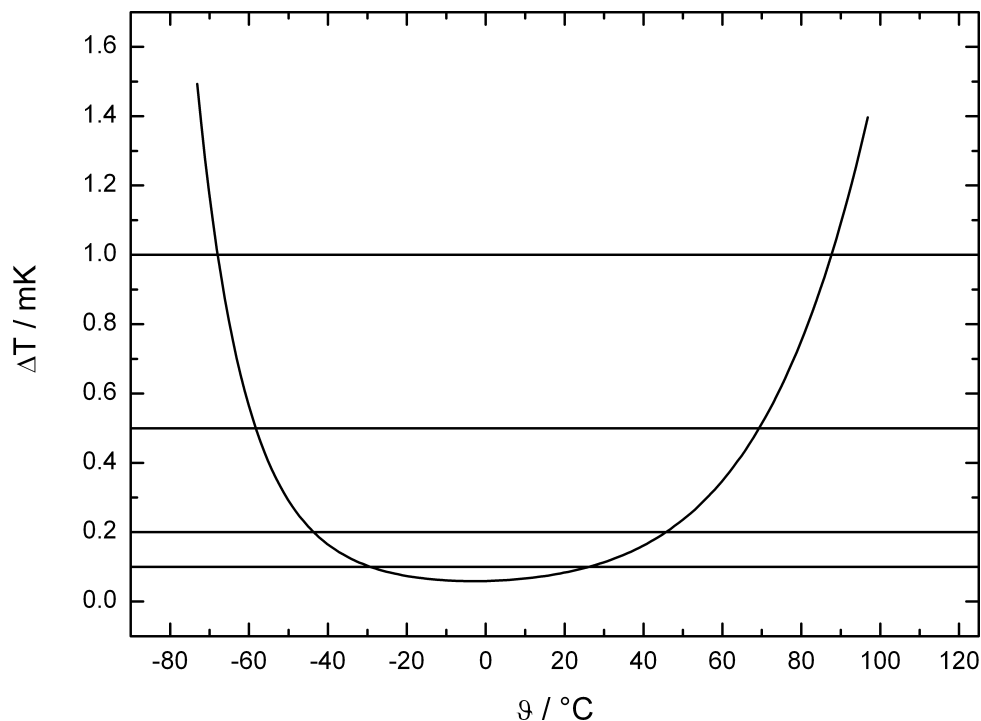


Abbildung 2.73: Temperaturabhängige Auflösung des Thermometers.

$\Delta T / \text{mK}$	Bereich / $^{\circ}\text{C}$
1,0	-67,4 \rightarrow 88,0
0,5	-58,3 \rightarrow 69,4
0,2	-43,5 \rightarrow 45,2
0,1	-30,2 \rightarrow 26,9

Tabelle 2.8: Temperaturbereich des Thermometers bei speziellen Anforderungen an die Temperaturauflösung.

Damit kann die magische Marke der möglichen Temperaturauflösung von 1 mK auf einfache Weise unterschritten werden.

2.3.6 Absolute Genauigkeit

Durch Verwendung der Standardparameter für die Bestimmung der Temperatur über Gleichung 2.34 ist eine Genauigkeit [128] von maximal 0,1 K [129] zu

erzielen. Um die Genauigkeit zu erhöhen, muss pro Thermistor und Messkanal ein Satz spezieller Kalibrierparameter angelegt werden.

Dazu wird in einem Thermostatenbad nach Wachter [130] eine Reihe möglichst konstanter Temperaturen ($\Delta T = 0,001 \text{ }^\circ\text{C}$) des Temperiermediums eingestellt. Ist eine Temperatur zuverlässig eingestellt, wird sie als Referenztemperatur T_{ref} mit einem kommerziell zu erwerbenden Präzisionsthermometer ausgemessen. An der Arbeitsgruppe ist dafür das Präzisionsthermometer F-250 MKII von Automatic Systems Laboratories (ASL, Milton Keynes, UK) verfügbar.

Für den PT100 Fühler vom Typ T100-450-1D-NAM liegt ein Kalibrierzertifikat vom November 2002 vor. Bei dem Zertifizierungsvorgang nach der Europäischen Norm EN 60751:1996 wurde der Fühler - anhand interner Standards - bei $0,001 \text{ }^\circ\text{C}$, $99,941 \text{ }^\circ\text{C}$, $445,712 \text{ }^\circ\text{C}$ und $-70,037 \text{ }^\circ\text{C}$ kalibriert. Das Kalibrierinstitut (Wyko Calibration Services, Hampshire, UK) gibt dabei eine Genauigkeit von schlechtestenfalls $\pm 0,03 \text{ }^\circ\text{C}$ an, bezogen auf die Abweichung von der internationalen Temperaturskala ITS-90 [131, 132].

Gleichzeitig mit der Bestimmung von T_{ref} über das Referenzthermometer wird von dem hier beschriebenen Thermometer die Spannung U am Spannungsteiler ausgemessen. Die erhaltenen Wertepaare aus T_{ref} und U werden mit folgender Funktion gefittet:

$$U = \frac{R_{prz} U_{ref}}{R_{prz} + R_0 \cdot \exp\left(S - \frac{B}{3C\xi}\right)} \quad (2.36)$$

mit:

$$\begin{aligned} S &= \left(-\frac{1}{2}\xi + \zeta\right)^{1/3} \\ \xi &= \frac{A - \frac{1}{T_{ref}}}{C} \\ \zeta &= \sqrt{\frac{1}{27} \frac{B^3}{C^3} + \frac{1}{4}\xi^2} \end{aligned}$$

Diese Funktion wird durch Auflösen der Gleichung 2.34 und Einsetzen der Gleichung 2.33 unter Zuhilfenahme des Satzes von Cardano [133] erhalten.

Die gewonnenen Fitparameter A , B und C können im internen Speicher des Mikroprozessors hinterlegt werden. Die Referenzspannung U_{ref} , wie auch der Wert des Präzisionswiderstandes R_{prz} , werden dabei im Fitverfahren nicht angeglichen, da dies zu einem unerwünschten Konvergenzverhalten des Fits führt.

Abbildung 2.74 zeigt einen beispielhaften Fit auf einen solchen Datensatz und die statistische Verteilung der Residuen. Insgesamt wird eine sehr kleine Standardabweichung von $1,5 \cdot 10^{-8}$ V erzielt.

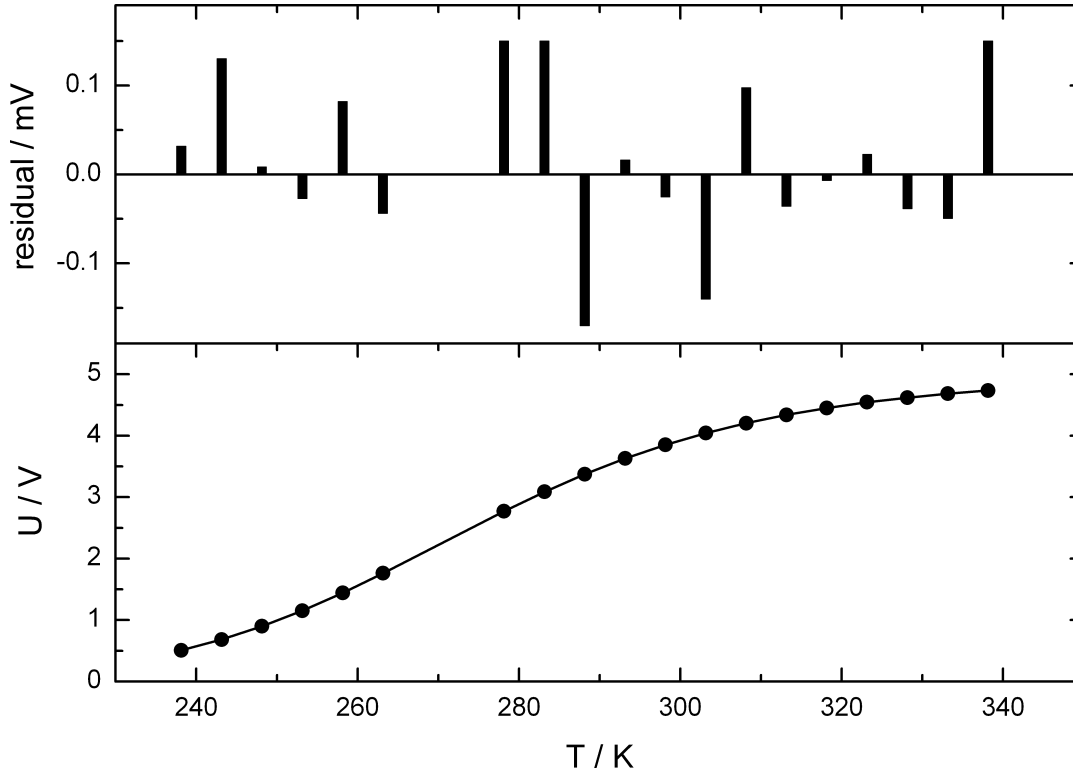


Abbildung 2.74: Exemplarische Kalibrierkurve und Residualverhalten. Die Wertepaare U und T_{ref} (in der Abbildung als T bezeichnet) sind als Punkte dargestellt, die Fitfunktion ist als Linie überlagert. Darüber ist das Residualverhalten zu erkennen. T_{ref} wird vom Präzisionsthermometer F-250 MKII (ASL) ermittelt.

Die angepassten Parameter für diesen exemplarischen Fühler ergeben sich zu:

$$\begin{aligned} A &= 1,03694 \cdot 10^{-3} \pm 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1} \\ B &= 2,16904 \cdot 10^{-4} \pm 7,5 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1} \\ C &= 7,521 \cdot 10^{-8} \pm 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ K}^{-1} \end{aligned} \quad (2.37)$$

Die Standardabweichung vom Mittelwert der Residuen wird zu 112 μV bestimmt.

Analog zur Tabelle 2.8, die die Auflösung des Thermometers beschreibt, ergeben sich daraus für die Genauigkeit gegenüber dem Referenzthermometer, also für die indirekte Genauigkeit, Angaben, wie sie Tabelle 2.9 zu entnehmen sind.

ΔT / mK	Bereich / °C
28	-67,4 \rightarrow 88,0
14	-58,3 \rightarrow 69,4
5,6	-43,5 \rightarrow 45,2
2,8	-30,2 \rightarrow 26,9

Tabelle 2.9: Temperaturabhängige Genauigkeit des Thermometers gegenüber dem Referenzthermometer.

Für den Temperaturbereich um ± 30 °C kann die indirekte Genauigkeit der Temperaturmessung gegenüber der von Betatherm angegebenen 0,1 K um den Faktor 35 auf 2,8 mK verbessert werden. Eine Kalibrierung ist also mehr als sinnvoll.

Neben der Formel nach Steinhart und Hart werden weitere Fitformeln untersucht [134], es können dabei noch leichte Verbesserungen des Fit-Verhaltens erzielt werden, bei reduzierter oder gleichbleibender Parameteranzahl. Um den Rahmen der Arbeit nicht zu sprengen, wird auf die Literaturstelle [135] verwiesen.

Die für das Thermometer vorgestellte indirekte Genauigkeit von schlechtestenfalls 28 mK übertrifft die absolute Genauigkeit des Referenzthermometers (30 mK) nicht nennenswert.

Im Bereich der Messgeschwindigkeit übertrifft das hier vorgestellte Thermometer das Gerät von ASL um Längen. Vergleichend fasst dies Tabelle 2.10 zusammen.

Parameter	ASL	eigenes Gerät
Auflösung / mK	1	0,1
Genauigkeit / mK	30	28
Geschwindigkeit / Hz	1/3	8
Kanalanzahl	2	4
Schnittstelle	RS232 optional	USB
Kosten Gerät / €	≈ 5000	≈ 250
Kosten Fühler / €	≈ 800	≈ 10
Gewicht / kg	2,6	0,4

Tabelle 2.10: Vergleich des vorgestellten Thermometers mit dem Thermometer F-250 MKII der Firma Automatic Systems Laboratories (ASL).

2.3.7 Software

Wie Abbildung 2.75 zeigt, ist die Software zur Datenaufnahme über das Thermometer innerhalb des gleichen Frameworks aufzufinden wie die Bediensoftware der Quarzmikrowaage und die der elektrochemischen Messungen über den Cu-bePOT. Dies erleichtert die digitale Zusammenführung der Messdaten schon zum Zeitpunkt der Datenaufnahme.

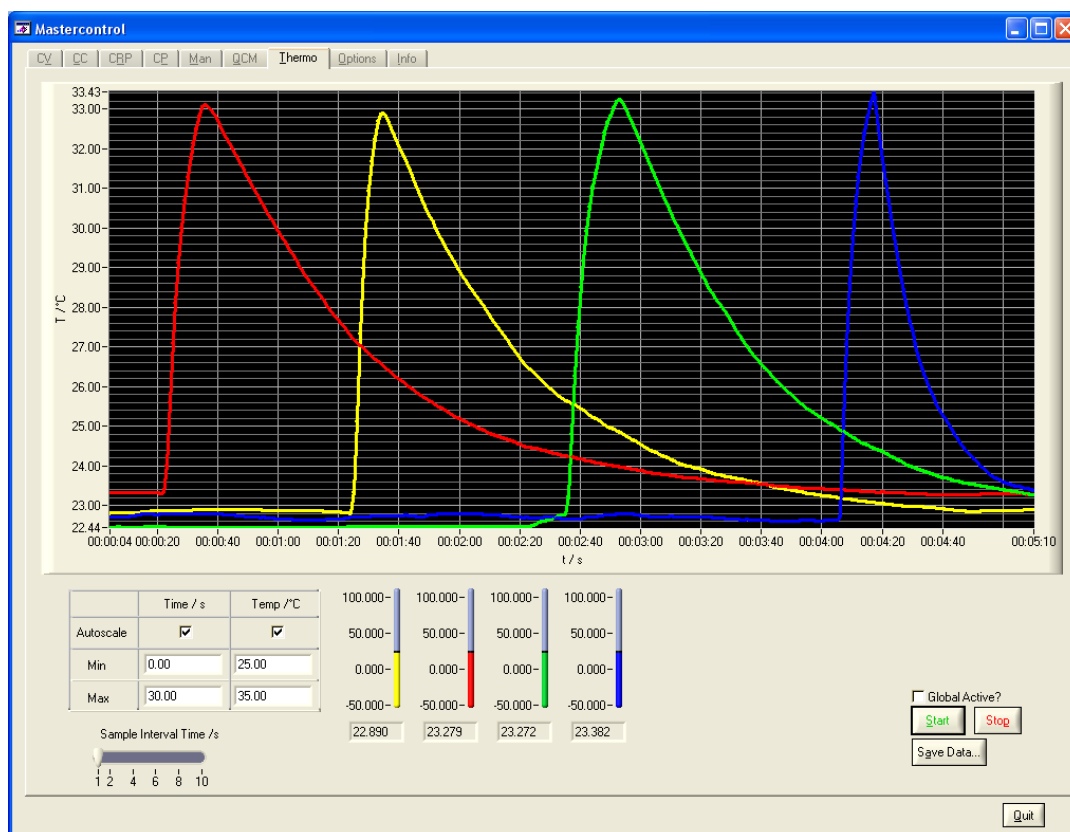


Abbildung 2.75: Bediensoftware des digitalen Präzisionsthermometers. Die Messdaten zeigen, dass die Umgebungstemperatur bei etwa 22,5 °C liegt, die Oberflächentemperatur der Finger des Experimentators bei etwa 33 °C.

2.3.8 Phasendiagramme binärer Mischungen von Biphenyl, Naphthalen und Benzophenon

Das soeben vorgestellte Thermometer findet Einsatz an allen Messplätzen der Arbeitsgruppe Elektrochemie. Es wird zur Kontrolle der Temperaturen aller großen Badthermostaten und deren Vorthermostaten verwendet und registriert Temperaturen und deren Änderungen innerhalb der Aufbauten für das Kapillarkviskosimeter und des Biegeschwingers. Auch in den meisten elektrochemischen Messzellen, zur Detektion von Löslichkeiten, Diffusionskoeffizienten, etc., wie auch in den Zellen der Quarzmikrowaage, wird dieses Thermometer verwendet.

Im Rahmen der Studentenpraktika des Hauptstudiums findet es Einsatz zur komfortablen und schnellen Detektion von Schmelzdiagrammen binärer Systeme. Das Phasendiagramm des binären, eutektischen Systems Biphenyl/Naphthalen stellt dabei einen üblichen und lange erprobten Versuch dar. Zur Erweiterung des Praktikums wird dieses System um die binären Systeme Benzophenon/Biphenyl und Naphthalen/Benzophenon erweitert.

Es werden folgende Chemikalien verwendet:

- Benzophenon: Merck, z.S., sichtbare Verunreinigungen,
- Biphenyl: Merck, z.S., sichtbare braune und gelbe Verunreinigungen und
- Naphthalen: Merck, z.S., starke Braunfärbung des gesamten Bestandes.

Biphenyl, Naphthalen und Benzophenon werden vor dem Einwiegen doppelt am Ölpumpenvakuum sublimiert, um eine größtmögliche Reinheit des Ausgangsmaterials herzustellen. Die erhaltenen Reinstoffe sind rein weiß. Die Graphen der Reinheitsbestimmungen der Reinstoffe per NMR und GC/MS sind in Anhang E aufgeführt und ausgewertet. Es zeigt sich, dass die Aufreinigung der Chemikalien erfolgreich verlief und die nötigen Reinheiten hergestellt werden konnten.

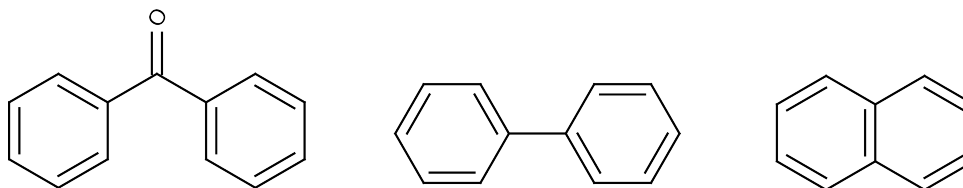


Abbildung 2.76: Strukturformeln Benzophenon, Biphenyl und Naphthalen.

Ein typischer Versuchsaufbau ist in Abbildung 2.77 aufgezeigt.

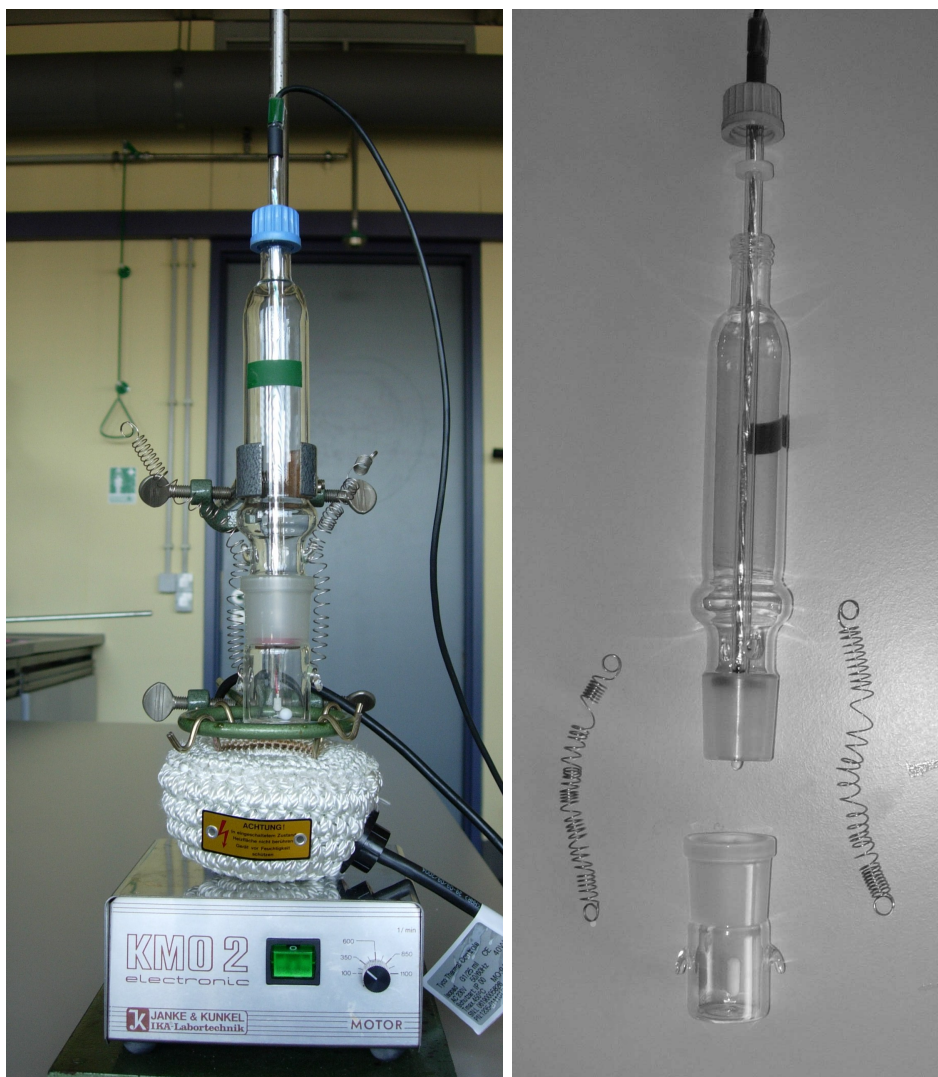


Abbildung 2.77: Aufbau des Messplatzes zur Aufnahme von Schmelzdiagrammen binärer Systeme. Details, siehe Text.

Die Messzelle aus Glas ist zusammengesetzt aus einer Schliffhülse, in die das binäre Stoffgemisch vorgelegt wird, aus einem Rührfisch zur gleichmäßigen Vermengung des Gemisches und aus einem Glashohlkörper. An dessen unterem Ende ist ein Schliff angebracht, an seinem oberen Ende ein Quick-Fit, durch den der Thermofühler in das System eingebracht wird. Eine Gummischeibe auf Höhe des Schliffes mit zentriertem Loch bietet Platz zur Durchführung des dünneren Endes des Fühlers.

Proben verschiedener molarer Zusammensetzungen werden in der Messzelle mit Hilfe kleiner Heizpilze aufgeheizt, bis die binären Gemische vollständig

geschmolzen sind. Die Heizpilze werden ausgeschaltet, so dass sich eine freie newtonsche Abkühlung der Proben ergibt. Innerhalb einer jeden Probe werden die Temperaturwerte gegenüber der Zeit detektiert. Anschließend werden die Temperaturen gegen die Zeit aufgetragen. Beim Erreichen der Liquiduslinie tritt ein Knick in dieser Auftragung auf, der die beginnende Auskristallisierung einer Komponente signalisiert. Dadurch ändert sich die Zusammensetzung in der noch flüssigen Phase. Sobald die Zusammensetzung des Eutektikums erreicht wird, erstarrt die gesamte Schmelze, zu erkennen an einem Haltepunkt in der $\vartheta(t)$ -Kurve.

Die Knick- und Haltepunkte werden mit einem speziellen Auswerteprogramm, basierend auf den Arbeiten von Schweiger [113], komfortabel und zuverlässig ermittelt. Dieses Programm erlaubt durch Anlegen von Tangenten an die Messkurven die einfache und zeitsparende Ermittlung der Schnittpunkte der Tangenten, siehe Abbildung 2.78 für eine beispielhafte Auswertung.

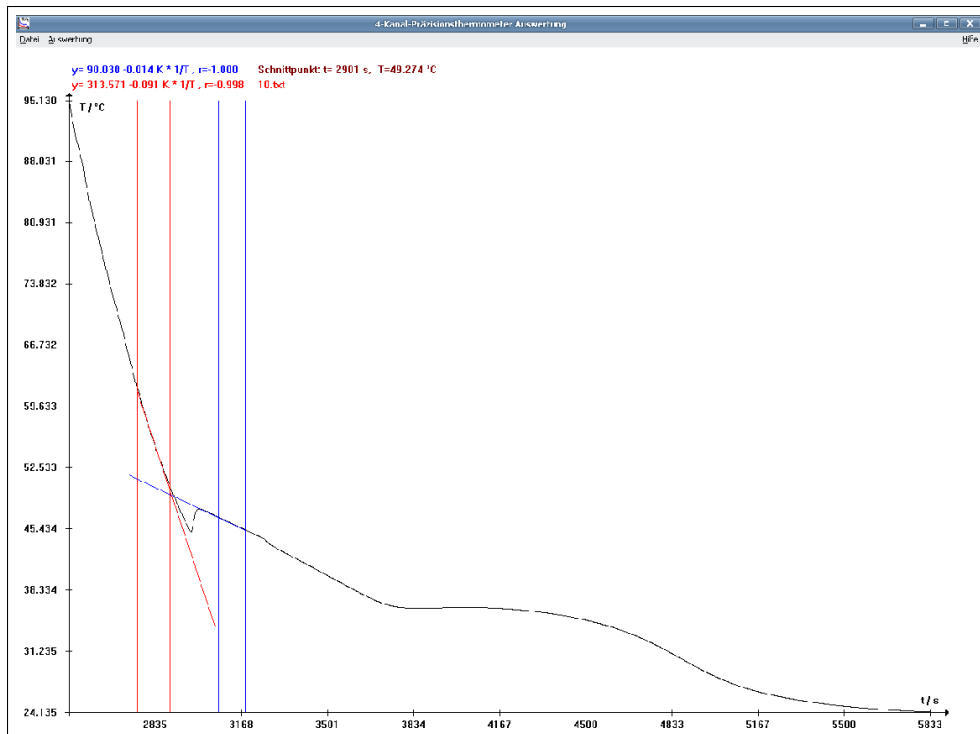


Abbildung 2.78: Schnelle programmgestützte Auswertung der Abkühlkurven. Hier beispielhaft für einen Knickpunkt des Systems Naphthalen/Biphenyl. Bei tieferen Temperaturen ist auch der Haltepunkt zu erkennen.

Aus den ermittelten Knick- und Haltepunkten der einzelnen Zusammensetzungen wird je ein Phasendiagramm erarbeitet. Die Zusammensetzungen und die

ausgewerteten Temperaturen können in Anhang E eingesehen werden.

Für den Erstarrungspunkt von reinem Benzophenon lässt sich der Wert nur mit relativ großer Unsicherheit zu $\vartheta_{l \rightarrow s} = 48 \pm 1,2 \text{ °C}$ ermitteln. Auch in der Literatur finden sich für diesen Wert nur Bereichsangaben, die zwischen $47,7 \text{ °C}$ [136] und $50,751 \text{ °C}$ [137] variieren. Selbst Stewart et. al. [138] können für mehrfach gereinigtes Benzophenon nur einen Bereich zwischen 48 und 49 °C ermitteln.

Der Erstarrungspunkt von Biphenyl kann genauer bestimmt werden. Er liegt bei $\vartheta_{l \rightarrow s} = 68,89 \pm 0,23 \text{ °C}$. Gallus et. al. [139] nennen in guter Übereinstimmung $68,95 \text{ °C}$.

Der Erstarrungspunkt von Naphthalen wird bei $\vartheta_{l \rightarrow s} = 80,00 \pm 0,16 \text{ °C}$ ermittelt. Gallus et. al. [139] berichten hier einen Wert von $80,25 \text{ °C}$.

Für das System Naphthalen/Biphenyl ist in Abbildung 2.79 das Phasendiagramm dargestellt.

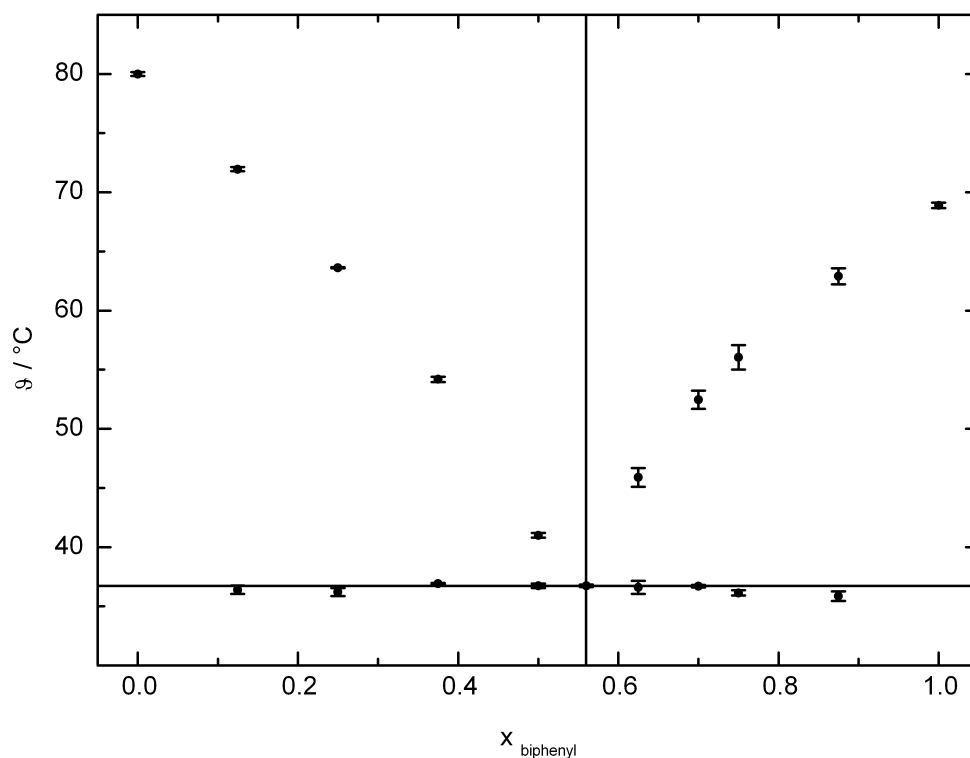


Abbildung 2.79: Phasendiagramm des binären Systems Naphthalen/Biphenyl.

Der eutektische Punkt wird zu $x(\text{Biphenyl}) = 0,560$, $\vartheta_e = 36,73 \pm 0,11 \text{ °C}$ bestimmt und stimmt mit dem Wert der Literatur [139] $x(\text{Biphenyl}) = 0,555$, $\vartheta_e = 39,4 \text{ °C}$ gut überein.

In Abbildung 2.80 ist das Phasendiagramm für das System Benzophenon/Biphenyl wiedergegeben.

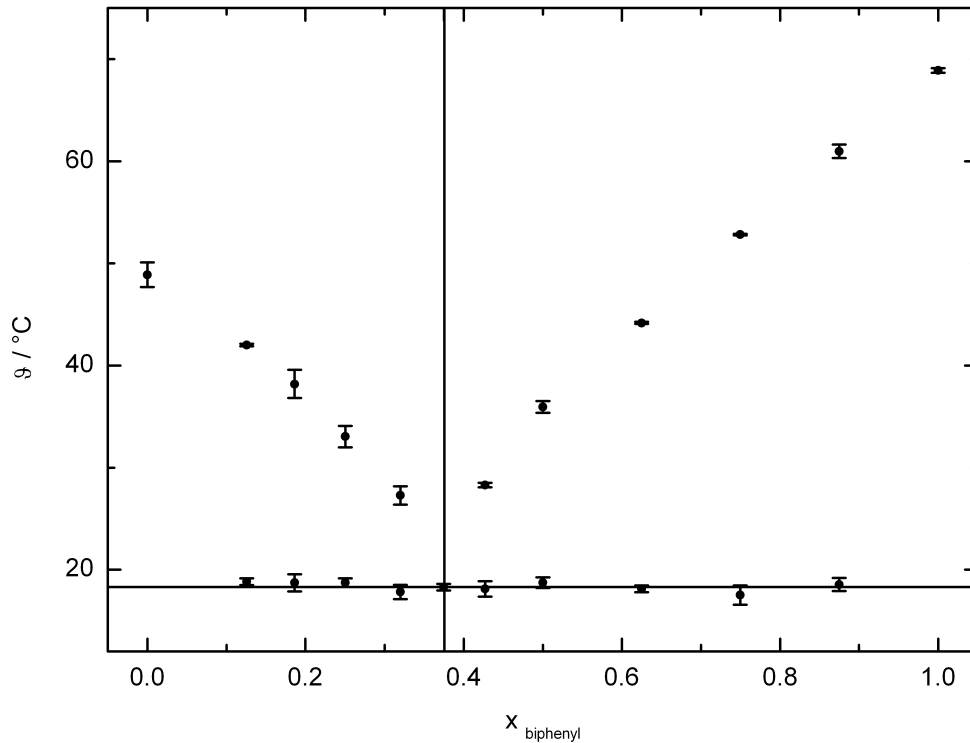


Abbildung 2.80: Phasendiagramm des binären Systems Benzophenon/Biphenyl.

Auf der Benzophenon-reichen Seite wird der eutektische Punkt bei einer Zusammensetzung von $x(\text{Biphenyl}) = 0,375$, bei der Temperatur $\vartheta_e = 18,3 \pm 0,32$ °C erreicht. Lee et. al. [136] ermitteln das Eutektikum bei $x(\text{Biphenyl}) = 0,393$ und $\vartheta_e = 25,2$ °C. Trotz intensiver Recherchen kann kein weiterer Literaturvergleich vorgenommen werden. Da alle Temperaturen des hier gezeigten Phasendiagramms mehrmals bestimmt wurden, um Fehlerangaben zu ermöglichen, ist davon auszugehen, dass das Phasendiagramm von Lee. et. al. [136] fehlerbehaftet ist.

Das System Naphthalen/Benzophenon ist, wie Degréve et. al. [140] zeigen, ein System mit ausgebildeten Randlöslichkeiten. Abbildung 2.81 zeigt das experimentell nur schwer zugängliche Phasendiagramm.

Das Eutektikum liegt bei der Zusammensetzung von $x(\text{Benzophenon}) = 0,71$, bei einer Temperatur von $\vartheta_e = 16,6 \pm 0,8$ °C vor. Die Bereiche der Randlöslichkeiten [140], $\approx 0,25 > x(\text{Benzophenon}) > 0,75$, sind mangels Signaldynamik nur

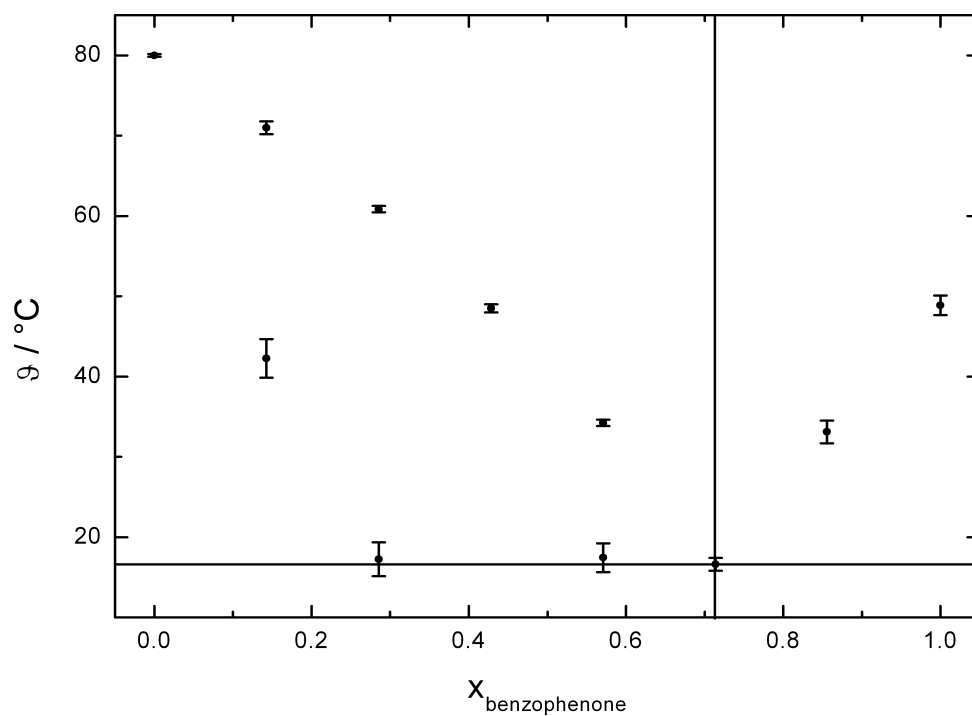


Abbildung 2.81: Phasendiagramm des binären Systems Naphthalen/Benzophenon.

schwer oder gar nicht aus den Abkühlungskurven zu ermitteln. Dieses Phasendiagramm ist für den Einsatz im Studentenpraktikum nicht geeignet.

3 Untersuchungen mittels EQCM zum Abscheideverhalten von Kupfer

Um den Kalibrierfaktor C_f (siehe Gleichung 2.11) der Quarzsensoren zu bestimmen, wird elektrochemisch Kupfer auf der Oberfläche des Quarzes abgeschieden. Dazu wird eine experimentelle Kopplung der beiden zuvor vorgestellten Geräte herbeigeführt, der Quarzmikrowaage und des Potentiostaten/Galvanostaten CubePOT.

3.1 Experimentelles Vorgehen

Die prinzipielle Kombination des Potentiostaten und der QCM ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

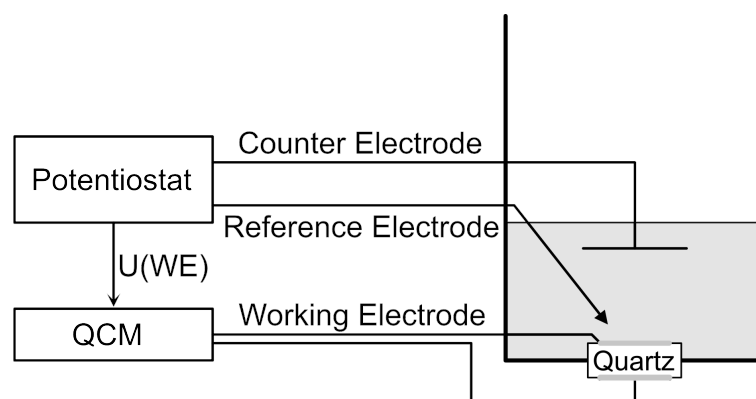


Abbildung 3.1: Vereinfachtes Diagramm des hybriden Aufbaus aus Potentiostat, Quarzmikrowaage (QCM) und Dreielektrodenanordnung, die Methode der EQCM bildend. Die Elektrode des Quarzes mit Kontakt zum Elektrolyten (grau) bildet die Arbeitselektrode.

Dieser Aufbau bildet die elektrochemische Quarzmikrowaage (EQCM). Gegenelektrode und Referenzelektrode sind in konventioneller Anschlussweise mit dem Präzisions-Potentiostaten CubePOT verbunden. Der Anschluss für die Arbeitselektrode (AE) wird jedoch in die Quarzmikrowaage eingespeist und von dort

aus auf die Elektrode auf der Oberseite, die Seite des Quarzes mit Kontakt zum Elektrolyten, elektrisch weitergeführt. Insofern wird eine standardisierte Dreielektrodenanordnung (DEA) realisiert.

Anders als bei den bis dato üblichen Aufbauten, wie sie z.B. von den Firmen Metrohm / Eco Chemie und Maxtek (Schweiz, Niederlande, USA) in einem gemeinsamen Application Note [12] beschrieben werden¹, wird die Frequenzinformation der Quarzmikrowaage nicht in ein analoges Signal verwandelt, das linear mit der Frequenzänderung einhergeht, um anschließend vom Potentiostaten fehlerbehaftet digitalisiert zu werden. Vielmehr werden die Informationen, bestehend aus Serienresonanzfrequenz (ν_s), Parallelresonanzfrequenz (ν_p), Standardabweichung des Fits (und andere), digital mit den Messwerten des Potentiostaten, wie Strom und Spannung, über einen hochauflösenden Zeitstempel im angeschlossenen Computer synchronisiert. Dies geschieht mit voller digitaler Auflösung, ein Umweg über die analogen Schnittstellen ist daher nicht notwendig und damit verbundene Informationsverluste, z.B. durch Rauschen, können vollkommen ausgeschlossen werden.

Abbildung 3.2 zeigt den verwendeten Gesamtaufbau mit der Messzelle. Ein aufrechter Glaszylinder wird an seiner Unterseite mit der auf den Seiten 77 ff. schon beschriebener Zellenanordnung, bestehend aus dem inerten Kunststoff KEL-F (PCTFE), über Elastomer-Dichtringe aus Kalrez verschlossen. In dieser Zellanordnung ist ein Sensorquarz vom Typ SC-101 der Firma Maxtek (USA) mit 6 MHz Grundresonanzfrequenz und einer Goldelektrode mit einer aktiven Fläche von 0,357 cm² eingebaut, die - wie schon beschrieben - zugleich als Arbeitselektrode dient.

Die Gegenelektrode, sowie die Referenzelektrode, werden über luftdichte Durchführungen in einem ebenfalls aus KEL-F gefertigten Deckel in die Zelle eingebracht. Der Deckel ist ebenfalls mit Dichtringen aus Kalrez-Elastomer gedichtet.

Als Referenzelektrode findet die Ag/AgCl-Elektrode RE-5B der Firma BAS (USA) mit porösem Vycor-Glas als Separator Einsatz. Alle elektrischen Potentiale werden fortan gegenüber dieser Elektrode angegeben.

Die Gegenelektrode wird von einem Platinblech gebildet, das zur Unterdrückung der Erscheinungen der longitudinalen Wellenentfaltung (vgl. Seiten 83 ff.) zu

¹Lodermeyer, Multerer et al. hatten mit dieser Kombination bereits die Abscheidevorgänge von Dysprosium [13] grundlegend untersucht.

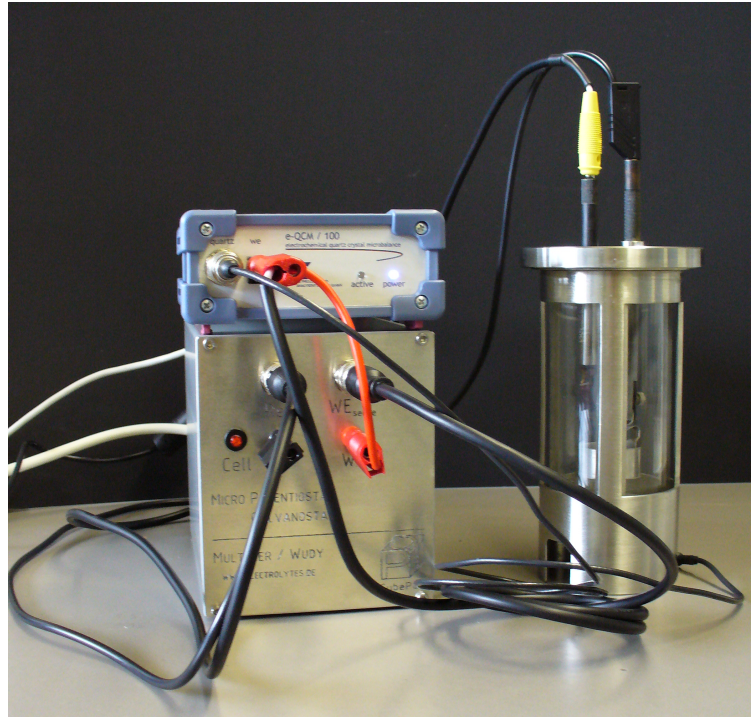


Abbildung 3.2: Gesamtaufbau der Messanordnung. Links: CubePOT und Quarzmikrowaage. Rechts: die beschriebene Messzelle.

einem rechten Winkel gebogen ist und daher einen konstanten Abstand lotrecht zur Quarzoberfläche formt. Vom Flüssigkeitsstand abhängige Veränderungen des Messsignals sind daher minimiert.

Für die Elektrolyse wird ein Kupfer-Elektrolyt bereitet, der nach Kologo et al. [141] zusammengesetzt ist zu:

- 200 g H_2O , demineralisiert nach Millipore,
- 20,4 g H_2SO_4 , p.a., Merck (Darmstadt),
- 4,993 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, p.a., Merck (Darmstadt).

Vor der ersten Abscheidung wird der fabrikneue Sensorquarz aktiviert [142]. Dazu wird in die fertig aufgebaute Zelle Schwefelsäure mit einem Gehalt von $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ gegeben und Sauerstoff durch Sättigung mit gereinigtem Stickstoff ausgetrieben. Anschließend werden mehrere Zyklen einer CV-Messung aufgenommen, bis keine Änderungen im zyklischen Voltammogramm mehr zu beobachten sind. Dazu bedarf es etwa zehn Zyklen, im Bereich zwischen 0,35 und 0,7 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit (v) von 50 mV s^{-1} , startend in anodischer Richtung.

Anschließend wird der Reinigungselektrolyt aus der Zelle entfernt, die Zelle mit kleinen Mengen des Kupferelektrolyten ausgewaschen und anschließend mit 30,00 g des Selbigen befüllt.

Um den Kalibrierfaktor C_f zu erhalten, wird Kupfer aus dem Elektrolyten kathodisch abgeschieden. Dazu werden zyklische Voltammogramme vermessen, im Bereich zwischen 0,75 und -0,12 V, mit einer Vorschubrate (v) von 10 mV s⁻¹, startend in kathodischer Richtung. Analog zum zyklischen Voltammogramm wird mit der Quarzmikrowaage die Serienresonanzfrequenz aufgezeichnet.

3.2 Ergebnisse

Ein kombinierter Graph dieser beiden Messmethoden ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Sowohl die Stromdichte (j), als auch die Änderung der Serienresonanzfrequenz ($\Delta\nu_s$) werden gegen das angelegte Potential aufgetragen. Als Erweiterung wird der Qualitätsfaktor ($Q_{\Delta\nu}$) (Gl. 2.21) gegen das Potential angegeben. Dieser gibt Auskunft über die Rauigkeit der Oberfläche; eine Erhöhung der Rauigkeit resultiert in einer Abnahme des Qualitätsfaktors.

Solange kathodische Ströme fließen, nimmt die Masse auf dem Quarzsensoren zu, bis hin zu einem Potential von etwa 0,07 V, an dem die Masse am meisten zugenommen, also der Frequenzverlauf sein Minimum bei etwa -4 kHz erreicht hat. Sobald anodische Ströme fließen, wird das Kupfer wieder aufgelöst. Der gesamte Prozess stellt sich dabei als komplett reversibel dar, eine Massenhysterese kann nicht beobachtet werden. Die Überspannung des Kristallisationsprozesses beträgt dabei 47 mV.

Oberflächenuntersuchungen mittels AFM², siehe Abbildung 3.4, zeigen, dass die aufgetragenen Kupferkristallite mittlere Ausmaße im Bereich von 0,5 bis 5 µm aufweisen. Unter der Kupferabscheidung stellt sich die aufgesputterte Goldoberfläche des Quarzes als schuppenartige Verteilung mit größeren Ausmaßen dar. Die Rauigkeit der Oberfläche [28, 143] ändert sich mit der Abscheidung von Kupfer nur leicht gegenüber der Goldoberfläche. Diese Tatsache wird durch das

²Für die Aufnahmen wird das Messgerät "CP" der Firma Park Scientific Instruments (Sunnyvale, USA) verwendet, welches über einen - per Hardware korrigierten - Scanner mit 100 x 25 µm Aktionsradius verfügt. Der Kantelever ist aus Siliziumnitrid. Die Höhenprofile werden mit einer Scanrate von einer Linie pro Sekunde im non-contact mode aufgenommen.

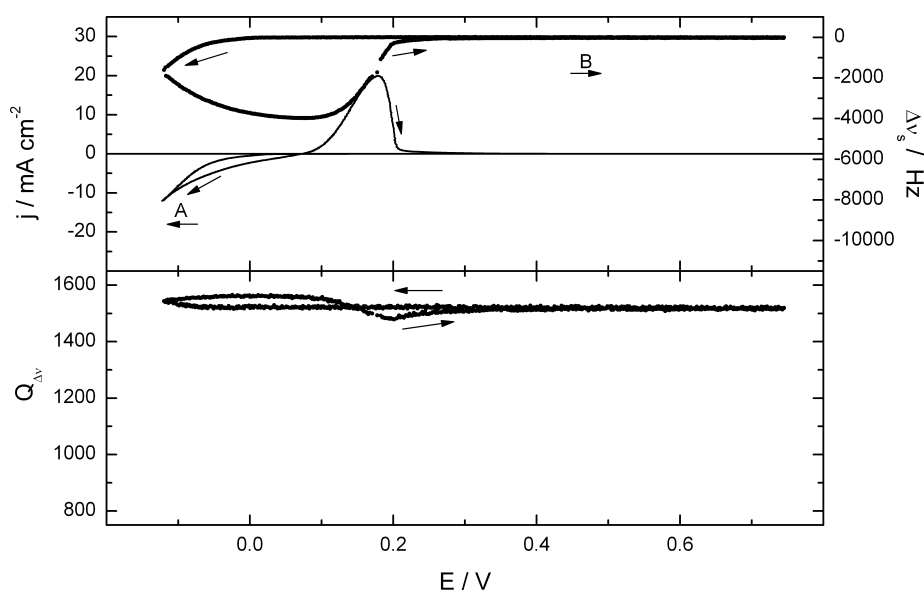


Abbildung 3.3: Oben: Zyklisches Voltammogramm (A) und potentialabhängiger Frequenzverlauf (B). Unten: Verlauf des Qualitätsfaktors als Maß der Rauigkeit mit dem Potential. Vermessen wird eine Lösung aus $0,1 \text{ M CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $v=10 \text{ mV s}^{-1}$.

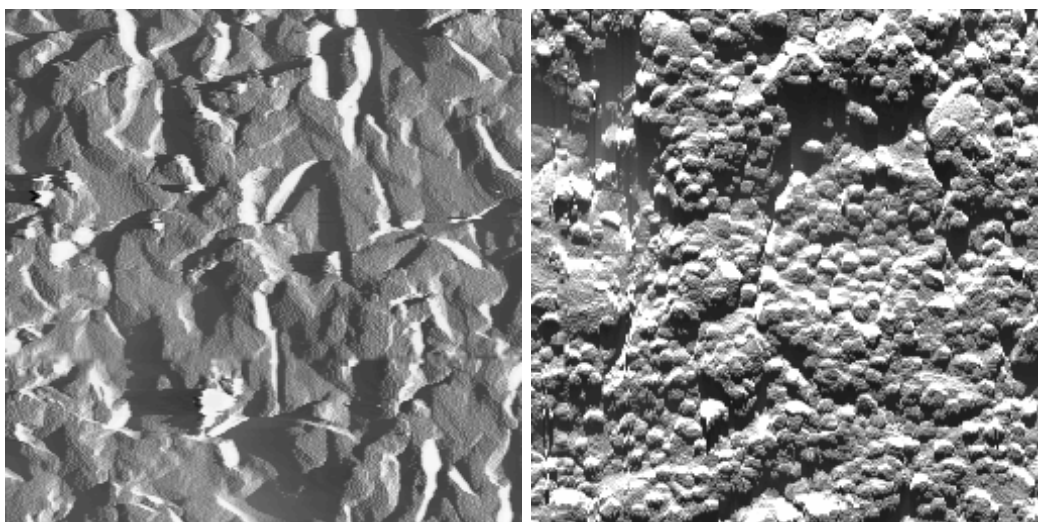


Abbildung 3.4: AFM-Aufnahme ($25 \times 25 \mu\text{m}$) eines blanken (links) und eines verkupferten (rechts) Goldquarzes. Die abgeschiedenen Kupferkristallite weisen Ausmaße im Bereich von $0,5$ bis $5 \mu\text{m}$ auf. Das zyklische Voltammogramm aus Abbildung 3.3 wird dabei am Umkehrpunkt gestoppt.

Verhalten des reduzierten Qualitätsfaktors $Q_{\Delta\nu}$ bestätigt. Während des Abscheidenvorganges von Kupfer ändert dieser seinen Wert um etwa 50 Einheiten in positiver Richtung. Das etwas feiner verteilte Kupfer führt somit zu einer leicht glatteren Oberfläche. Während der Auflösung des Kupfers durchgeht der Qualitätsfaktor einen leicht rauerem Bereich. Dies ist auf die Bildung größerer Kupferkristallite zurückzuführen, wie auch schon von Dehnke durch in-situ AFM beobachtet und in seiner Dissertation [144] beschrieben.

Der Qualitätsfaktor liegt im Mittel bei etwa 1550 und ändert seinen Wert über die Prozesse der Abscheidung und der anschließenden Wiederauflösung letztendlich nur geringfügig. Infolgedessen wird der gesamte Prozess als rein Sauerbrey'sch angesehen. Der Bestimmung des reduzierten Sauerbrey'schen Kalibrierfaktors (C_f) [145] steht nun nichts mehr im Wege:

Abbildung 3.5 zeigt die Änderung der Serienresonanzfrequenz gegenüber der geflossenen Ladungsmenge (Q). Der Wert der Ladungsmenge wird dabei durch

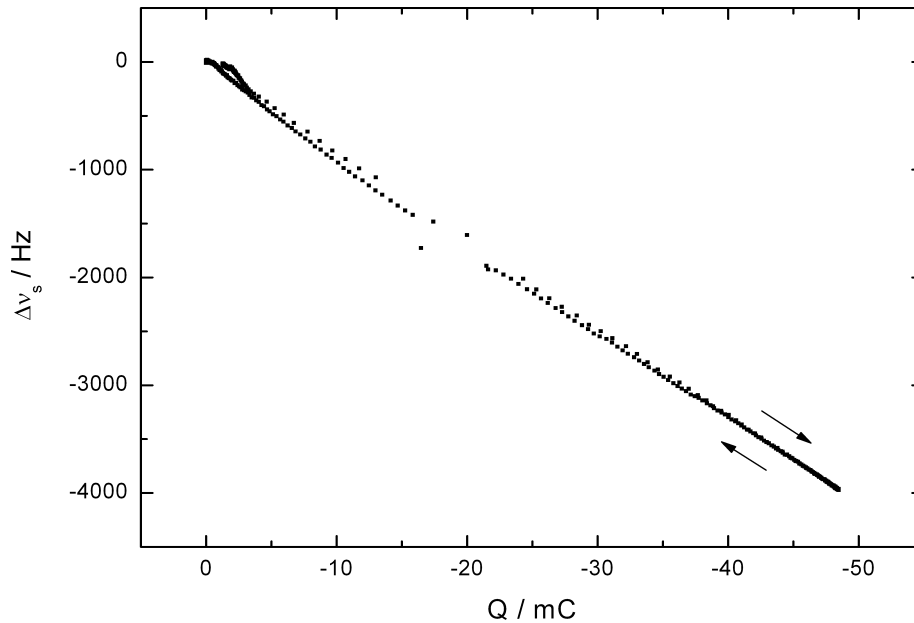


Abbildung 3.5: Kalibriermessung. Die Änderung der Serienresonanzfrequenz ($\Delta\nu_s$) als Funktion der Ladungsmenge (Q). Eine mittlere Steigung von $81,1 \text{ kHz C}^{-1}$ entspricht einem reduzierten Kalibrierfaktor von $246 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$ für Kupfer.

- in der Betriebssoftware durchgeführte - numerische Integration der Produkte aus Zeitintervall und geflossenem Strom gewonnen.

Für den kathodischen Halbzyklus kann eine Steigung von $80,8 \text{ kHz C}^{-1}$ bestimmt werden, die Steigung für den anodischen Halbzyklus beträgt $81,3 \text{ kHz C}^{-1}$. Nach

Faraday berechnet sich aus der gemittelten Steigung von 81,1 kHz C⁻¹ der reduzierte Kalibrierfaktor (C_f) zu 246 Hz µg⁻¹.

Verglichen mit dem aus der Sauerbrey-Theorie berechneten reduzierten Kalibrierfaktor (vgl. Seiten 30 ff.) von 228 Hz µg⁻¹, zeigt dieser Wert mit knapp 8 % Fehler eine gute Übereinstimmung mit dem theoretisch ermittelten Wert, vor allem wenn man die Annahmen und Näherungen des Sauerbrey-Modells berücksichtigt.

3.3 Der Einfluss von Chlorid auf das Abscheideverhalten von Kupfer

3.3.1 Chemisches System

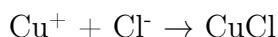
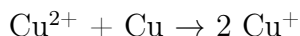
Gibt man dem Elektrolyten kleine Mengen eines Halogenids zu, hier Chlorid, so ändert sich das eben dargestellte Abscheidungs- und Wiederauflösungsverhalten grundlegend. Daher sind bei diesen Messungen parasitäre Chlorid-Einträge aus der Referenzelektrode unbedingt zu vermeiden.

Dazu kann entweder eine andere Referenzelektrode verwendet werden, die gesättigte Quecksilbersulfatelektrode [Pt(s) / Hg(l) / Hg₂SO₄(s) / Na₂SO₄ (aq. sat.)] würde sich hierfür anbieten, oder es muss Sorge getragen werden, dass der Separator gegenüber Chlorid-Ausblutungen wirklich dicht ist. Eine Quecksilbersulfatelektrode wurde zwar extra für diesen Zweck konstruiert, die hier vorgestellten Messungen wurden aber noch mit der zuvor genannten Ag/AgCl-Elektrode durchgeführt. Ein besonders langes Stück Vycor-Glas - etwa 1 cm - verhindert das Ausbluten der Elektrode effektiv über einen ausreichend langen Zeitraum, um die Messungen zuverlässig und unverfälscht durchzuführen.

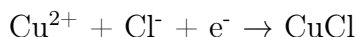
Soares et al. [146], wie auch Gimenez et al. [147]³ konnten feststellen, dass neben der Abscheidung von festem Kupfer ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) **in kathodischer Richtung** bei Chlorid-Zugabe Prozesse ablaufen, welche intermediär Anteile von festem, unlöslichem [148] und hoch porösem [149] Kupfer(I)chlorid (CuCl) erzeugen und wieder zu reduzieren vermögen:

³Interessanterweise verwenden Gimenez et al. wörtlich übereinstimmend die komplette Einleitung ihrer Publikation von Soares et al., erfreulicherweise sind die gemessenen Werte, die Messmethoden und die Rückschlüsse daraus erkennbar unterschiedlich.

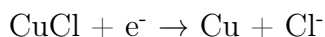
- Eine Komproportionierungsreaktion zwischen Cu^{2+} und Cu führt zu einer Abscheidung von CuCl-Kristallen:



- Bei stärker kathodischen Potentialen:



- Das gebildete CuCl wird zu Cu reduziert, Cl^- wird wieder freigesetzt:



Diese Prozesse sind direkt von der Chloridmenge abhängig und katalysieren den Abscheidvorgang [146] von Kupfer.

Der Auflösenvorgang von Kupfer im anodischen Bereich unterliegt wiederum der Bildung von CuCl. Durch anodische Oxidation wird fest auf der Oberfläche anhaftendes CuCl gebildet [141].

Um die Untersuchungen der Autoren eben genannter Literaturstellen seitens der EQCM zu komplettieren, wird dem Elektrolyten Chlorid zugeführt, indem Standardzugaben (22,03, 21,80, 23,95 und 26,94 mg) von KCl (Merck, p.a.) zu 30,0 g des Elektrolyten gegeben werden. Die Zugaben erfolgen unter Rückspülung mit gereinigtem Stickstoff. Der resultierende Chloridgehalt wird als Molonität (\mathfrak{m}) [150] angegeben. Nach jeder Zugabe wird ein CV-Experiment nach oben genannten Bedingungen gestartet.

3.3.2 Ergebnisse

Die Abbildungen 3.6, 3.7, 3.8 und 3.9 zeigen die Auftragungen der Änderung der Serienresonanzfrequenz ($\Delta\nu_s$), der Stromdichte (j) und des Qualitätsfaktors ($Q_{\Delta\nu}$) für die einzelnen Standardzugaben. Durch gleiche Skalierung der Abbildungen sind diese direkt miteinander vergleichbar.

Analog zur obigen Messung startet der Scan im positiven Passivbereich. Verfolgt man das Signal in kathodische Richtung fällt auf, dass kathodische Ströme schon etwas eher als bei der chloridfreien Messung auftreten. Dies trägt der zuvor festgestellten katalytisch wirksamen kathodischen CuCl-Intermediatsbildung Rechnung. Folglich kommt es damit auch schon früher zu einer Massenzunahme, ersichtlich durch die Frequenzabnahme. Dieser Effekt tritt umso mehr in Erscheinung, je höher der Gehalt an Chloridionen ist. Die intermediäre CuCl-Bildung führt gleichzeitig zu einer Aufrauung [141] der Oberfläche. Dies ist

durch die vorübergehende Abnahme des Qualitätsfaktors (um maximal etwa 150 Einheiten) sehr gut zu erkennen. Wird auch das CuCl an der Oberfläche zu Kupfer reduziert, nimmt die Rauigkeit in Richtung Potentialminimum wieder ab. Ein nahezu identischer Rauigkeitswert, wie er zu Beginn der Messung an reinem Gold vorlag, wird dabei erreicht⁴.

In anodischer Scanrichtung bei kathodischen Strömen wird weiter Cu²⁺ zu Kupfer reduziert, zu erkennen an der gleichbleibend niedrigen Rauigkeit der Oberfläche bei gleichzeitiger Massenzunahme.

Verfolgt man den Scan weiter in anodische Richtung, setzt sich die Massenabscheidung fort, selbst dann, wenn man aufgrund anodischer Ströme eine Massenabnahme erwarten würde. Hier kommt erneut die Bildung eines CuCl-Präzipitats ins Spiel. Statt der Massenabnahme tritt nun eine Massenzunahme ein. Diese geht einher mit einer zunehmenden Rauigkeit der Oberfläche, Beweis für die Bildung des CuCl. Der Qualitätsfaktor nimmt dabei in Abhängigkeit des Chloridgehalts um bis zu etwa 700 Einheiten ab.

Der im chloridfreien System (vgl. Abbildung 3.3) einzeln auftretende anodische Stromdichtepeak weist im Folgenden auf seiner “linken” Seite eine Schulter auf, auf seiner “rechten” Seite einen weiteren Peak.

Die linke Schulter ist wohl einer Bildung von Cu⁺ [141] zuzuschreiben. Sobald das Lösungsprodukt von CuCl erreicht ist, bildet sich CuCl. Der ursprüngliche Peak zeigt die beginnende Auflösung von Kupfer an, Cu wird zu Cu²⁺ oxidiert. Dies stimmt mit der beginnenden Massenabnahme überein, während die Rauigkeit weiter zunimmt. Die Rauigkeit erreicht ihre stärkste Ausprägung während des dritten Strompeaks, der folglich der CuCl-Zersetzung zuzuordnen ist, denn die Rauigkeit nimmt im weiter positiveren Potentialbereich schlagartig ab und erreicht ihren ursprünglichen Wert.

⁴Die daraus resultierende Kurvenform wird aufgrund ihres Aussehens “Schmetterlingskurve” innerhalb der Arbeitsgruppe genannt.

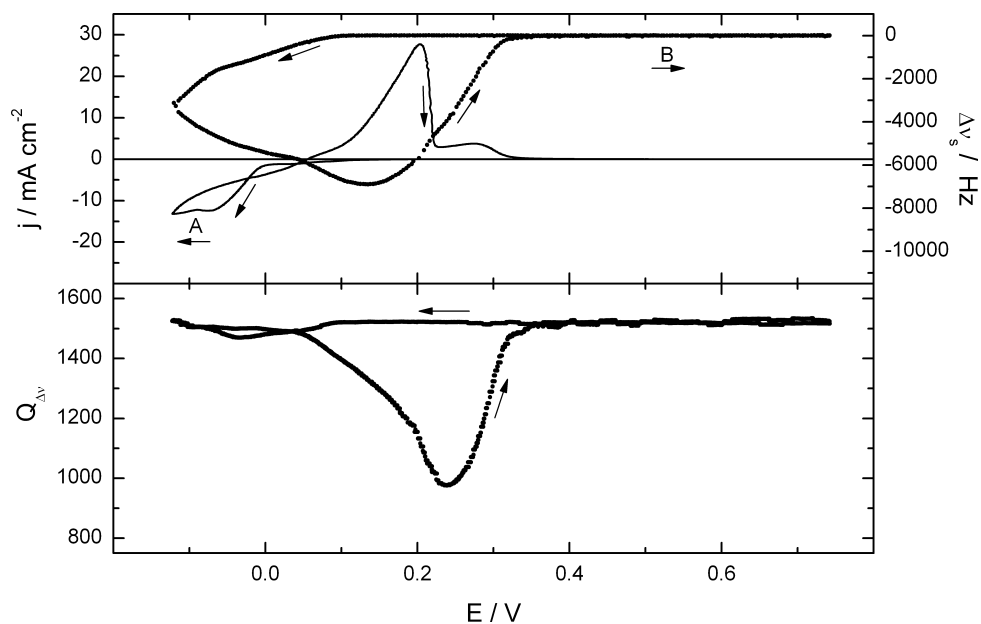


Abbildung 3.6: Oben: Zyklisches Voltammogramm (A) und potentialabhängiger Frequenzverlauf (B). Unten: Verlauf des Qualitätsfaktors als Maß der Rauigkeit mit dem Potential. In Analogie zu Abbildung 3.3, mit Zugabe von KCl. $m(\text{Cl}^-) = 9,84 \text{ mmol kg}^{-1}$.

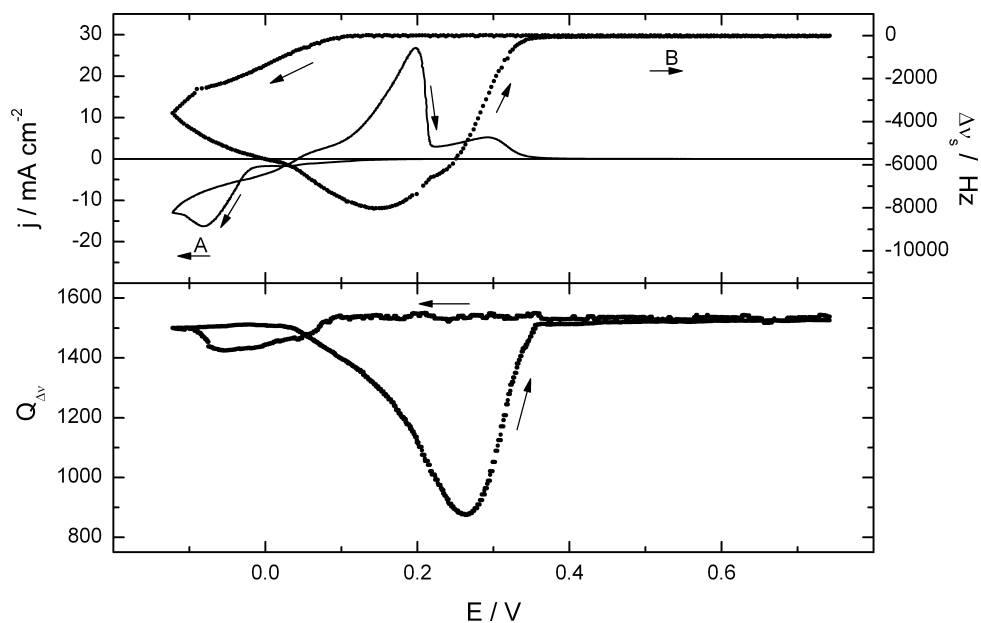


Abbildung 3.7: Oben: Zyklisches Voltammogramm (A) und potentialabhängiger Frequenzverlauf (B). Unten: Verlauf des Qualitätsfaktors als Maß der Rauigkeit mit dem Potential. In Analogie zu Abbildung 3.3, mit Zugabe von KCl. $m(\text{Cl}^-) = 19,6 \text{ mmol kg}^{-1}$.

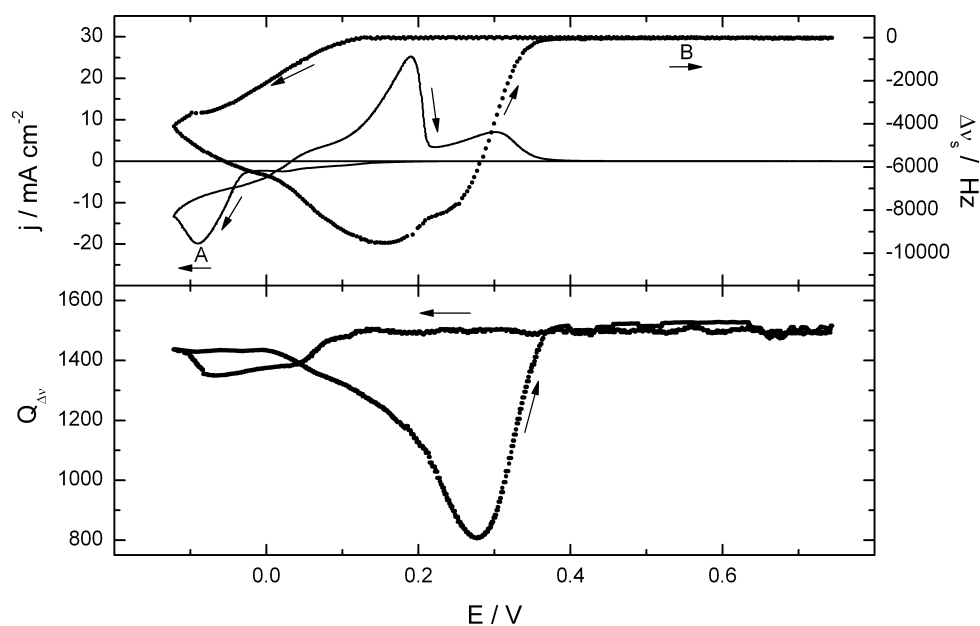


Abbildung 3.8: Oben: Zyklisches Voltammogramm (A) und potentialabhängiger Frequenzverlauf (B). Unten: Verlauf des Qualitätsfaktors als Maß der Rauigkeit mit dem Potential. In Analogie zu Abbildung 3.3, mit Zugabe von KCl. $m(\text{Cl}^-) = 30,2 \text{ mmol kg}^{-1}$.

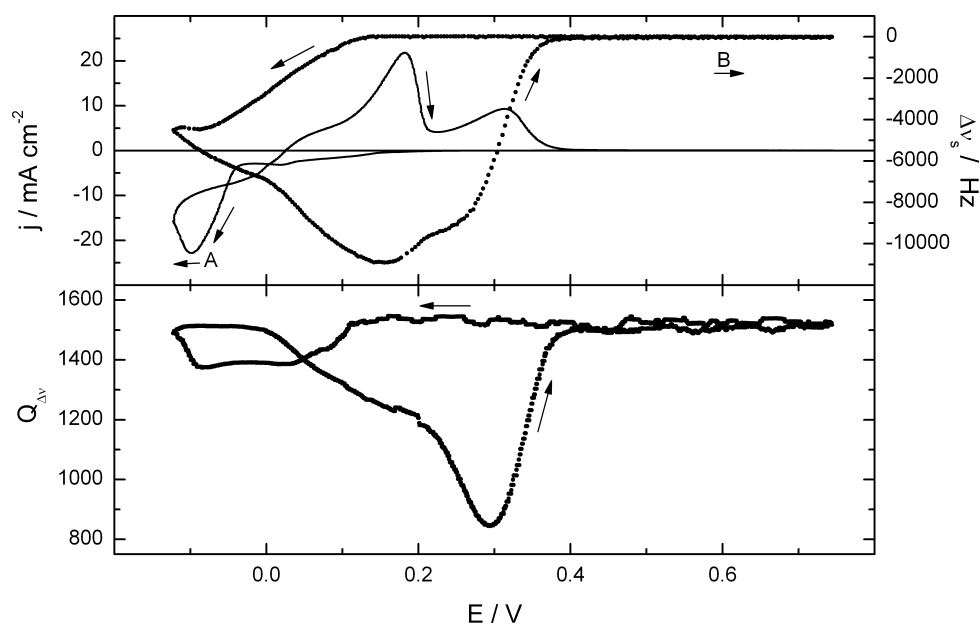


Abbildung 3.9: Oben: Zyklisches Voltammogramm (A) und potentialabhängiger Frequenzverlauf (B). Unten: Verlauf des Qualitätsfaktors als Maß der Rauigkeit mit dem Potential. In Analogie zu Abbildung 3.3, mit Zugabe von KCl. $m(\text{Cl}^-) = 42,2 \text{ mmol kg}^{-1}$.

Abbildung 3.10 entsteht analog der Kalibrierung (Abbildung 3.5) des chloridfreien Systems, durch Auftragung der Serienresonanzfrequenzänderung gegen die geflossene Ladung bei dem höchsten Chloridgehalt. Zusätzlich wird der Qualitätsfaktor als Maß für die Rauigkeit der Oberfläche gegen die Ladung aufgetragen. Aufgrund der eben vorgestellten verschiedenartigen chemischen Vorgänge rund um die CuCl -Bildung sind mehrere Bereiche voneinander abzutrennen:

- Im Bereich zwischen 0 und etwa -20 mC in kathodischer Richtung findet Abscheidung von festem und porösem CuCl statt. Die Steigung der Gerade der Kurve der Massenzunahme wird zu etwa 250 kHz C^{-1} bestimmt. Dieser Wert liegt signifikant über dem Wert für die pure Kupferabscheidung, wie er für das chloridfreie System ermittelt wurde. Der Qualitätsfaktor nimmt dabei zügig ab.
- Im Bereich zwischen -20 und -45 mC treten nur leichte Änderungen des Massen- und Rauigkeitssignals ein.
- Zwischen -45 und -60 mC nimmt die Rauigkeit ab und erreicht ihren ursprünglichen Wert. Das Massensignal bleibt nahezu konstant. Dies signalisiert die beginnende Reduktion von CuCl und die Bildung von Kupfer auf der Oberfläche.
- Im Bereich zwischen -60 und etwa -100 mC scheidet sich weiter Kupfer ab. Die Steigung der Gerade beträgt dabei ungefähr 72 kHz C^{-1} und erreicht damit einen ähnlichen Wert (etwas niedriger), wie er für die reine Kupferabscheidung unter chloridfreien Bedingungen ermittelt wurde. Die Rauigkeit bleibt dabei weitgehend unverändert.
- Sobald anodische Ströme fließen, bildet sich wieder festes CuCl . Dies ist sowohl an der Massenzunahme als auch an der Rauigkeitszunahme zu erkennen.
- Die beginnende Auflösung von Kupfer zu Cu^{2+} , zu erkennen an der Massenabnahme, führt zu einer erneuten leichten Zunahme der Rauigkeit. Dies dürfte auf die Bildung größerer Kupfer-Kristallite während der Auflösung des Kupfers zurückzuführen sein.
- Die beginnende Auflösung des CuCl -Präzipitates führt zu einer sprunghaften Vergrößerung der Rauigkeit auf der Oberfläche.
- Gegen Ende des Auflösungsprozesses von CuCl geht die Rauigkeit wieder auf ihren ursprünglichen Wert zurück. Auch das Massensignal geht nahezu

hysteresefrei auf seinen ursprünglichen Wert zurück. Diese Reaktion stellt sich auch in Gegenwart von Chlorid in ihrer Gesamtheit als komplett reversibel dar.

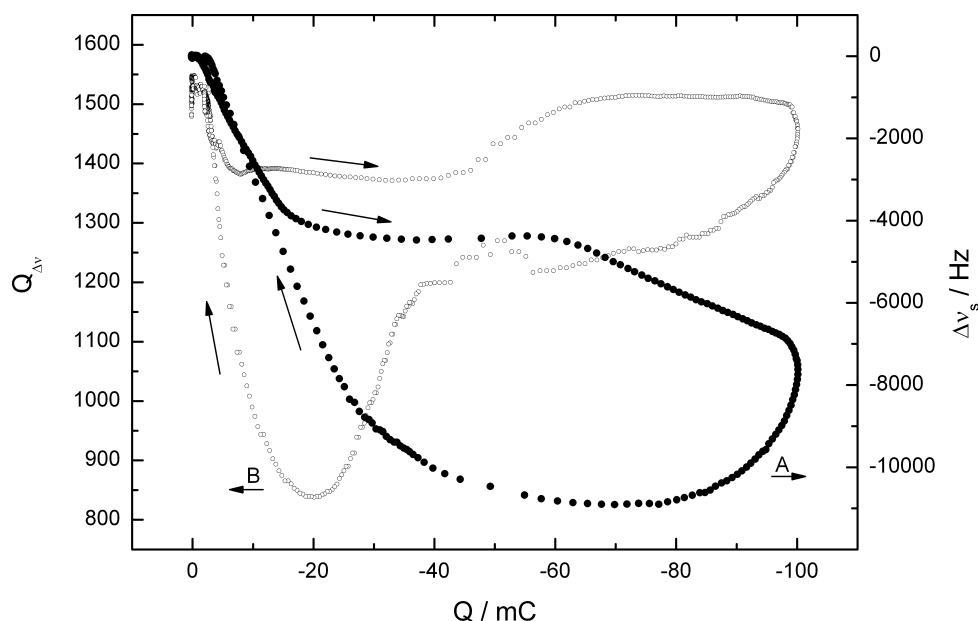


Abbildung 3.10: Analoge Abbildung zur Kalibrierkurve aus Abbildung 3.5. Zusätzlich wird, neben der Änderung der Serienresonanzfrequenz (A), auch die Änderung des Qualitätsfaktors (B) als Indikator für die Oberflächenrauigkeit mit der geflossenen Ladung aufgetragen. $m(\text{Cl}^-) = 42,2 \text{ mmol kg}^{-1}$.

Abbildung 3.11 zeigt die Übersicht der getätigten Messungen in einem Diagramm. Tabelle 3.1 fasst die Chloridgehalte zusammen.

Experiment	$m(\text{Cl}^-) / \text{mmol kg}^{-1}$
A	-
B	9,84
C	19,6
D	30,2
E	42,2

Tabelle 3.1: Zuordnung der Chloridgehalte zu Abbildung 3.11.

Die katalytische Wirkung des zunehmenden Chloridgehaltes [146] auf die reduktive Kupferabscheidung ist in dieser Abbildung sehr gut zu erkennen. Setzt bei Experiment A die Kupferabscheidung bei 27 mV ein, so geschieht dies bei Experiment B schon bei 90 mV, bei Experiment E gar bei 127 mV, also 100 mV weiter im anodischen Bereich.

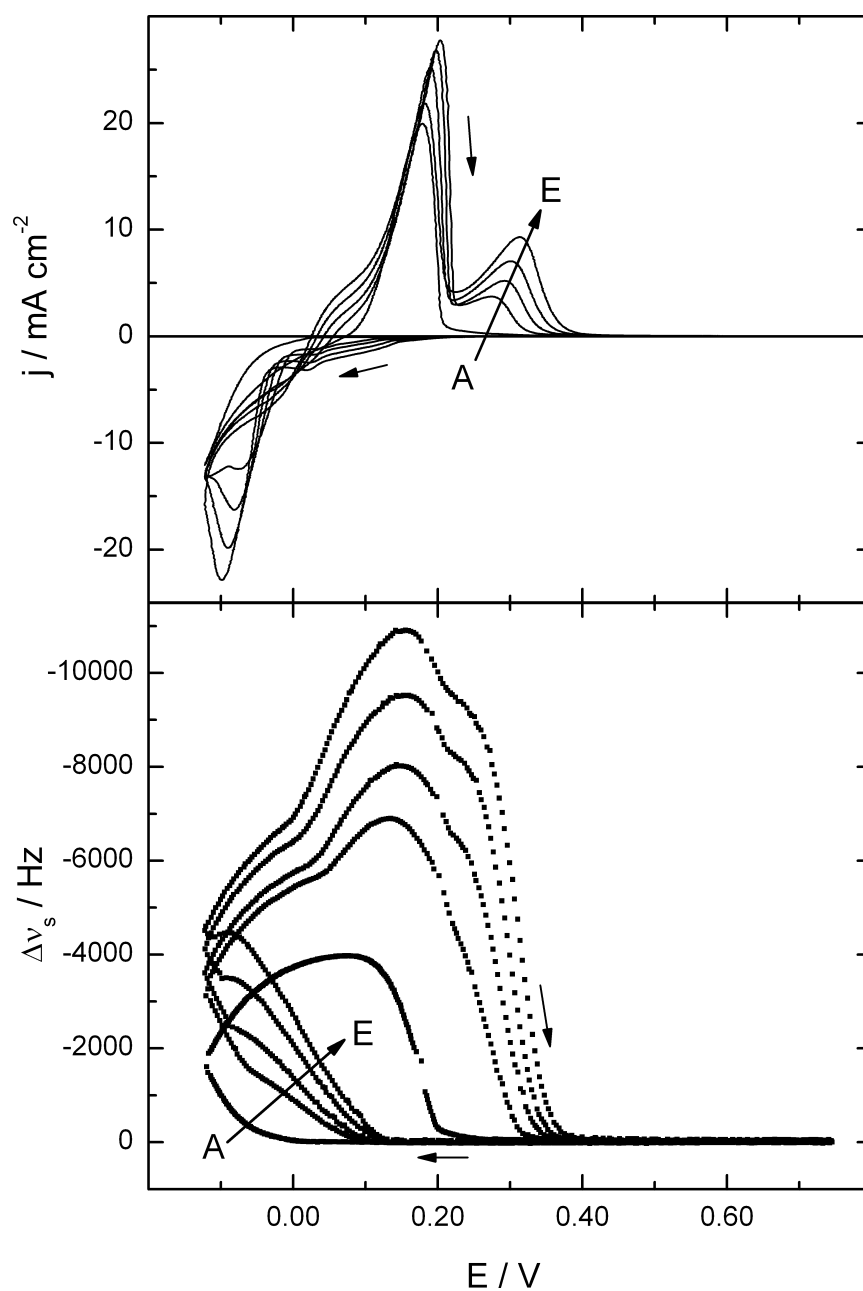


Abbildung 3.11: Effekt der veränderlichen Cl^- -Gehalte auf das zyklische Voltammogramm und auf den potentialabhängigen Frequenzverlauf in einer Übersichtsdarstellung. Der Cl^- -Gehalt nimmt von (A) zu (E) zu. $m(\text{Cl}^-) = 0, 9,84, 19,6, 30,2$ und $42,2 \text{ mmol kg}^{-1}$.

Trägt man die Peakströme ($j_p(\text{CuCl})$) des Zersetzungs Vorganges des CuCl (bei etwa 300 mV) gegen den Chloridgehalt auf, wie in Abbildung 3.12 geschehen, so erhält man eine lineare Beziehung dieser Größen. Die angepasste Geradengleichung dieser Auftragung wird durch folgende Formel beschrieben:

$$j_p(\text{CuCl}) = (1,92 \pm 0,17) \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} + (172,8 \pm 5,9) \frac{\text{mA kg}}{\text{cm}^2 \text{ mol}} \cdot \mathfrak{m}(\text{Cl}^-)$$

Eine Auftragung der maximalen Frequenzänderung gegen den Chloridgehalt ergibt, wie in Abbildung 3.13 gezeigt, wiederum einen geradlinigen Kurvenverlauf. Per Fit wird die Geradengleichung bestimmt:

$$\Delta\nu_{s,max} = (5,6 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{ Hz} + (125,3 \pm 3,8) \cdot 10^3 \frac{\text{Hz kg}}{\text{mol}} \cdot \mathfrak{m}(\text{Cl}^-)$$

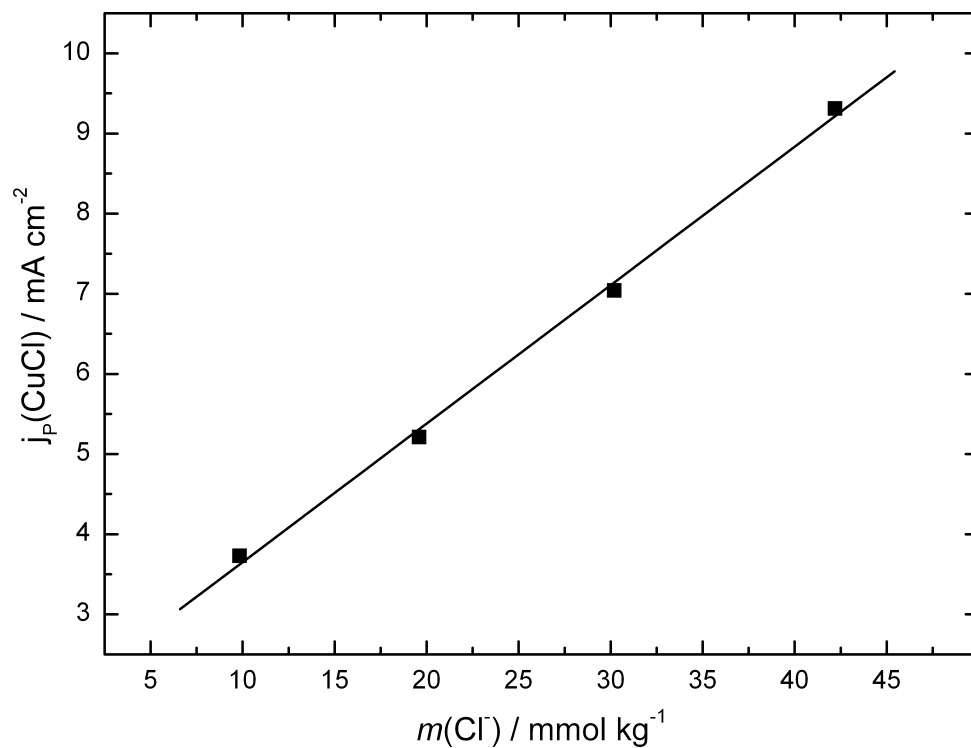


Abbildung 3.12: Peakstromdichte am Punkt der Zersetzung von CuCl bei ungefähr 300 mV in Abhängigkeit des Cl^- -Gehaltes (m).

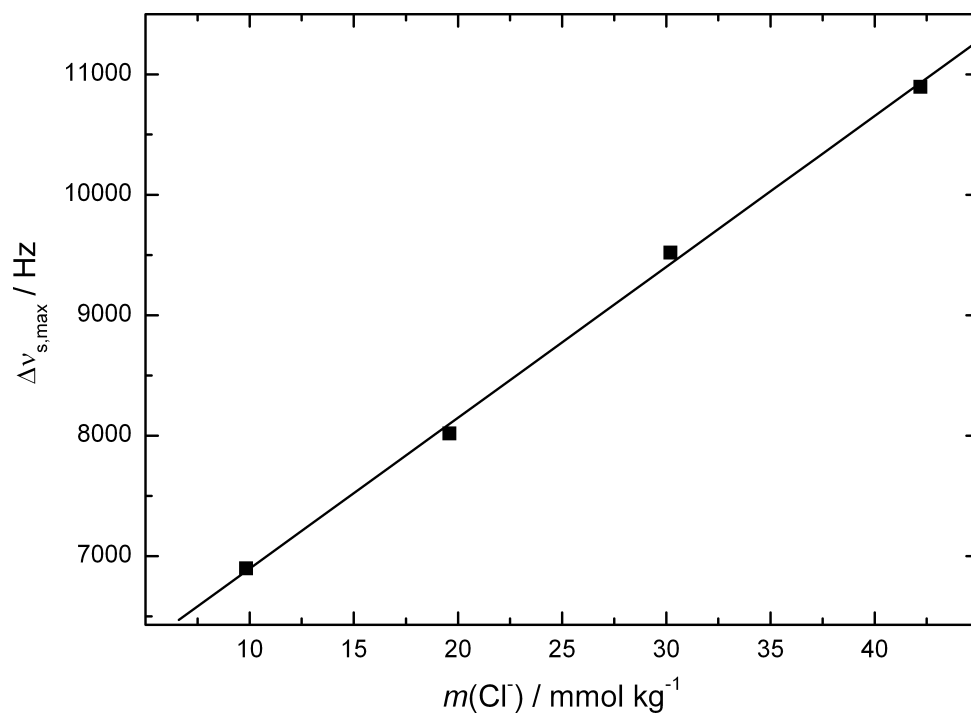


Abbildung 3.13: Maximale Änderung der Frequenz aufgrund der Bildung von CuCl als Funktion des Cl^- -Gehaltes (m).

4 Das Abscheideverhalten von Poly(anilin): Korrosionsschutz von Metallen

Der Korrosionsschutz von Metallen ist ein wichtiges Thema in der Materialforschung. Besonders wieder seit Inkrafttreten der europäischen Richtlinie 2002/95/EG, auch RoHS¹-Richtlinie genannt, die den Umgang mit potentiell gefährlichen Substanzen, wie Blei, Quecksilber, Cadmium, Chrom(VI) und polyhalogenierten organischen Materialien reguliert. Vor allem das eutektische System Zinn-Blei ist davon betroffen [151], standardmäßig als Lot und Oberflächenvergütung von Metallen in der Mikroelektronik verwendet, da es u.a. relativ resistent gegenüber korrosiven Einflüssen ist und sehr gute Eigenschaften bei Lötprozessen aufweist [151].

Generell sind viele Schutzmechanismen gegen Korrosion von Metallen bekannt. Die Verwendung von Farben und Lacken mit Korrosionsschutzpigmenten ist vor allem in der Mikroelektronik nicht realisierbar, da auf derartig behandelten Metalloberflächen keine Lötvorgänge mehr durchgeführt werden können. Schichtweise galvanische Abscheidungen von Nickel, Palladium und Gold sind apparativ sehr aufwändig und aufgrund des hohen Edelmetallgehaltes für massenhaft produzierte Elektronik zu kostenintensiv, obwohl eine Lötbarkeit gegenüber der Verwendung von Schutzpigmenten wieder hergestellt ist.

Ein weiteres Feld, Metalloberflächen vor Korrosion zu schützen, ist die kovalente, komplexierende oder sorbtive Bindung organischer Moleküle auf der Oberfläche des Metalls. Paradebeispiel hierfür ist das Benzotriazol ($C_6H_5N_3$, BTAH), dem auf einer Kupferoberfläche die Ausbildung eines polymeren Komplexes der Form $[Cu(I)(BTA)]_n$ bei hohen pH-Werten und großen Konzentrationen an Benzotriazol nachgewiesen wurde [152, 153, 154]. Die Isolation der Oberfläche und die

¹Restriction of the use of certain hazardous substances, zu Deutsch: Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe

Bindung der Kupferatome an die adsorbierten Stoffe verhindern dabei effektiv Korrosion und Abtragung.

Typische weitere heterozyklische Korrosionsinhibitoren sind Benzimidazol [155], Benzothiazol [156], Triazol [157], Tetrazol [156] und ihre Derivate. Da diese Che-

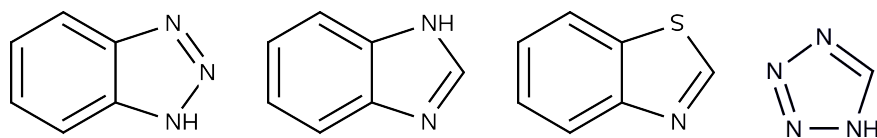


Abbildung 4.1: Benzotriazol, Benzimidazol, Benzothiazol und Tetrazol.

mikalien aber die Gefahr der Karzinogenität, der Giftigkeit oder auch Explosivität mit sich bringen können, wird nach ungefährlicheren Inhibitoren, wie z.B. Cystein [158] gesucht.

Die Suche nach “grünen” Alternativen gipfelt in der Verwendung von Chemikalien, die keine Schwefel- oder Stickstoffatome und keine aromatischen Funktionalitäten enthalten. Als Beispiel werden in der Literatur Carboxylate mit linearen Alkanketten, wie zum Beispiel der Lebensmittelzusatzstoff Kaliumsorbat ($\text{CH}_3(\text{CH})_4\text{COOK}$) [159], aufgeführt.

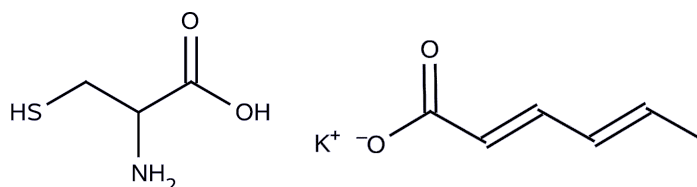


Abbildung 4.2: Cystein, Kaliumsorbat.

Weiterhin ist von chemischen Stoffen, wie von Thiolen [160, 161] und Tensiden [162, 163] bekannt, gegenüber Korrosion inhibierende Eigenschaften zu besitzen.

Auch leitfähige Polymere wie Poly(anilin), Poly(pyrrol) und Poly(thiophen) sind als Korrosionsinhibitoren [164, 165, 166, 167, 168] bekannt. Der Vorteil der leitfähigen Polymere besteht darin, dass sie auf das Metall in-situ aufgebracht werden können. Ein Stromfluss über das zu schützende Metall erzeugt durch Elektropolymerisierung in-situ einen Überzug aus dem leitfähigen Polymer. Das Monomer (z.B. Anilin) selbst geht dabei mit der Oberfläche keine aktive Verbindung ein, erst durch Herstellung eines Stromflusses wird die Schutzschicht

aufgebracht. Dies ist ein enormer Vorteil gegenüber den gängigen Tauchverfahren mit den oben genannten Inhibitoren, denn die Schutzschicht lässt sich in ihren Eigenschaften, vornehmlich in ihrer Schichtdicke, vollends durch die Dauer des Stromflusses kontrollieren.

Bereits in den 1970'er Jahren durch Shirakawa, MacDiarmid et. al. [169] anhand von Poly(acetylen) beschrieben, decken leitfähige Polymere heute sehr viele Anwendungsfelder [170] ab. Sie werden u.a. als leitfähige Klebstoffe, in elektromagnetischen Abschirmmaterialien, bei der elektrischen Durchkontaktierung von elektrischen Leiterplatten, als antistatische Oberflächenbehandlungen, in elektrischen Displays und in organischen Elektrolumineszenzdioden (LEDs) verwendet, bilden die Grundlage von chemischen, thermischen und biologischen Sensorsystemen und finden zum Aufbau von Ionenaustauschmembranen und Batterien Verwendung.

Eisazadeh et. al. [171] schlagen für die Polymerisierung von Anilin prinzipiell einen radikalisch oxidativen Vorgang aus initialem Radikalbildungsprozess, Kettenverlängerung und Kettenabbruch vor, dargestellt in den Abbildungen 4.3, 4.4 und 4.5. Das Poly(anilin) selbst ist oxidativen bzw. reduktiven Prozessen prinzipiell zugänglich. Abbildung 4.6 zeigt die drei Grundformen des Poly(anilin)s. Das Emeraldin, das gleiche Anteile aus reduzierter und oxidierte Form enthält, das Leucoemeraldin ist die maximal reduzierte Form, das Pernigranilin ist die maximal oxidierte Form.

Vor allem die reduzierten Grundformen des Poly(anilin)s sind nicht elektrisch leitfähig. Eine nennenswerte elektrische Leitfähigkeit wird erst nach Dotierung mit Elektronendonoren bzw. Elektronenakzeptoren erreicht. Vornehmlich mit Lewis-Säuren oder -Basen werden ladungsleitende p- oder n-Stellen in der Polymerkette geschaffen. Dies kann am einfachsten mit Protonensäuren erzielt werden. Die Leitfähigkeiten erreichen dabei Werte, die mit Metallen wie Quecksilber vergleichbar sind [172]. Abbildung 4.7 zeigt die Dotierung des Emeraldins mit einer Protonensäure. Die Einbringung von Anionen erzeugt ein delokalisiertes π -Elektronensystem, Grundlage für den Elektronentransport und die Schaffung elektrischer Leitfähigkeit.

Um für einen industriellen Projektpartner der Arbeitsgruppe die Bedingungen der Elektropolymerisierung von Anilin in vorgegebenem phosphorsaurem chemischen Milieu auszuloten, werden die im Folgenden beschriebenen Versuche durchgeführt. Poly(anilin) wird dabei durch elektrochemische Oxidation in

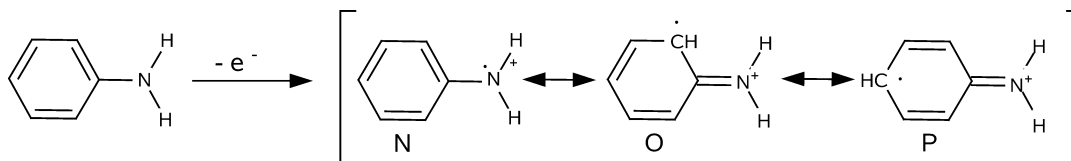


Abbildung 4.3: Initialer Prozess: Das Anilin-Monomer wird elektrochemisch anodisch oxidiert. Es entsteht ein Radikalkation, das durch Resonanzeffekte stabilisiert ist. Dargestellt sind die N-ständige, ortho- und para-Konfiguration.

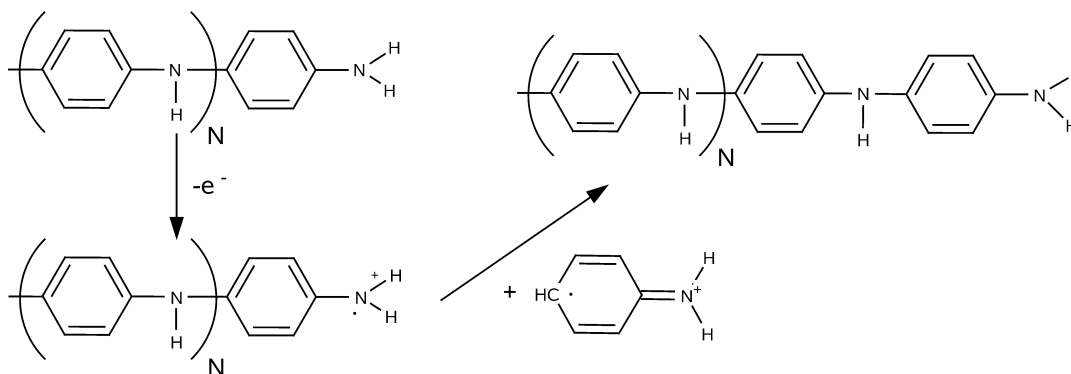


Abbildung 4.4: Kettenverlängerung: Die Oligomer- oder Polymerkette mit der Kettenlänge N wird durch erneute elektrochemische Oxidation zum Radikalkation. Durch Anlagerung eines Radikal-Monomers wird die Kette um eine Einheit verlängert.

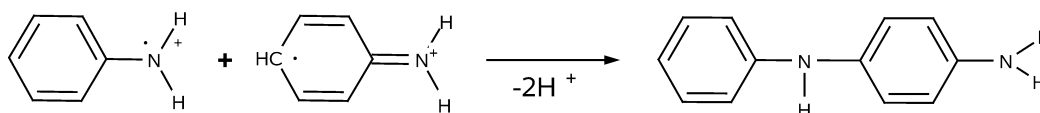


Abbildung 4.5: Kettenabbruch: Durch Rekombination zweier Radikalkationen bricht die Kette durch Bildung eines Dimers, zumindest vorerst, ab.

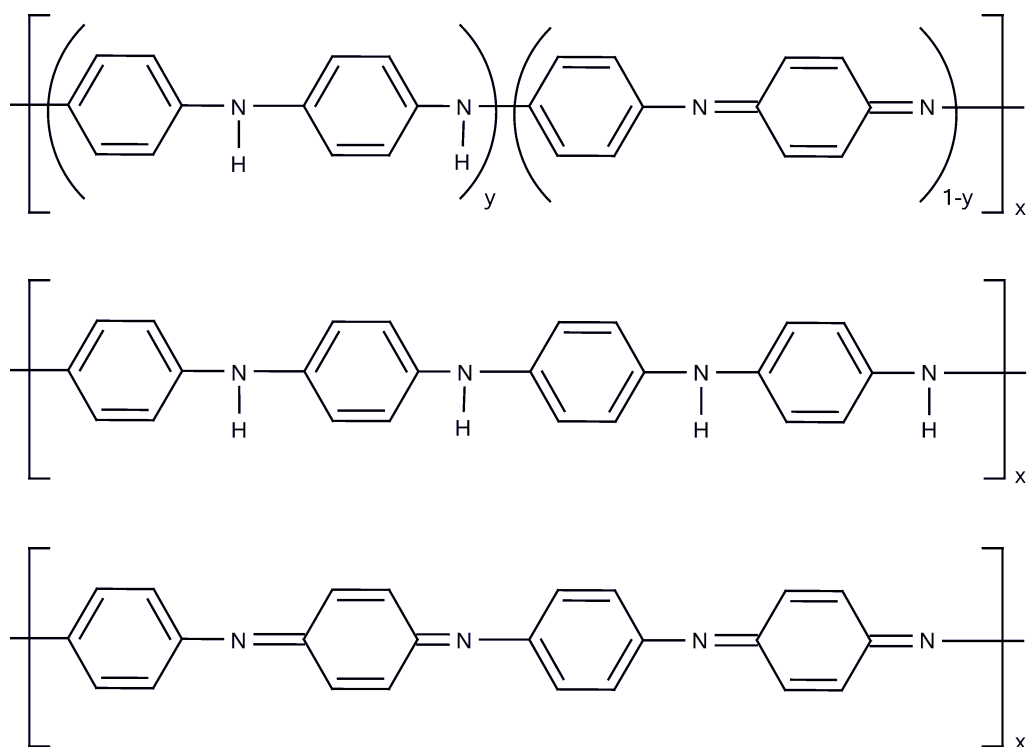


Abbildung 4.6: Grundformen des Poly(anilin). Von oben nach unten: Emeraldin ($y = 0,5$), aus gleichen Teilen der reduzierten und oxidierten Form zusammengesetztes Polymer. Leucoemeraldin: komplett reduzierte Form des Polymers. Pernigranilin: komplett oxidierte Form des Polymers.

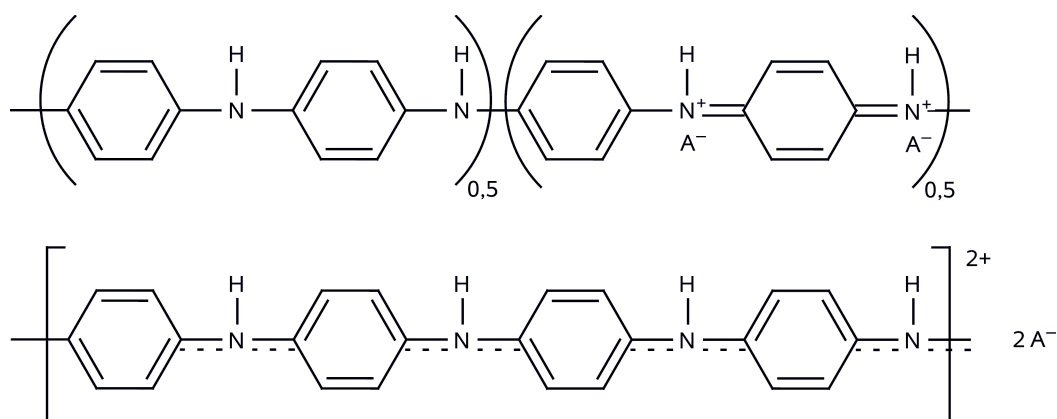


Abbildung 4.7: Dotierung des Emeraldins mit einer Protonensäure. Oben: lokalisierte p-Stellen. Unten: delokalisierte p-Stellen.

Phosphorsäure variablen Gehalts, verfolgt durch Messungen mit der Quarzmikrowaage, in Dreielektrodenanordnung (DEA) gebildet. Dabei wird die optimale Konzentration der Phosphorsäure zur Optimierung der Elektropolymerisation experimentell ermittelt.

4.1 EQCM: Polymerisation

Grundlegend gibt es zwei Möglichkeiten, Monomere zur Polymerisation und damit zum Aufbau eines elektrisch leitfähigen Polymers zu bringen. Entweder durch die Verwendung eines oxidierenden Stoffes, wie z.B. Ammoniumpersulfat (APS) [173, 174, 175] oder durch elektrochemische Oxidation [171, 176]. Die elektrochemische Polymerisation hat dabei den Vorteil, dass die Reaktionsbedingungen sehr genau eingestellt und reguliert werden können. Die Methode der zyklischen Voltammetrie (CV) ist dabei - aufgrund ihres maximalen Informationsgehaltes - die Methode der Wahl.

Um den Abscheideprozess der Polymerisierung verfolgen und auswerten zu können, gibt es eine Vielfalt von Methoden, die sich zum Teil auch in-situ einsetzen lassen, wie SEM [177] und TEM [178], IR-Spektroskopie [179], Raman-Spektroskopie [180], UV-VIS-Methoden [164], ESR [181], NMR [164], TGA [164], diverse Röntgenmethoden [180, 182], MS [180] und EIS [183].

Yang et. al. [184] verwenden einen speziell adaptierten Impedanzanalyser, um die Elektropolymerisationsprozesse auf einem Sensorquarz zu verfolgen. Wie aus den vorherigen Kapiteln schon bekannt, erhöht sich damit die Informationsdichte gegenüber den herkömmlichen Oszillatormethoden, jedoch ist die Geschwindigkeit der Datenaufnahme relativ niedrig. Die Verwendung der in dieser Arbeit beschriebenen Quarzmikrowaage ermöglicht schnelle und detaillierte Aufnahmen der Vorgänge der Massenänderung bei der Elektropolymerisation. Die Vorteile der Methode wurden bereits in Abschnitt 2.1.6 erläutert.

Bei der Bildung von Poly(anilin) werden die Konzentration der Phosphorsäure und die Anzahl an Zyklen im zyklischen Voltammogramm ermittelt, um den Abscheideprozess zu optimieren.

4.2 Experimentelles

4.2.1 Instrumenteller Aufbau

Wie schon bei der Abscheidungsuntersuchung von Kupfer in Kapitel 3 auf Seite 141 ff. kommt der hybride Aufbau aus dem Potentiostaten/Galvanostaten Cu-bePOT und der Quarzmikrowaage an der Zelle, wie in Abbildung 4.8 gezeigt ist, zum Einsatz.

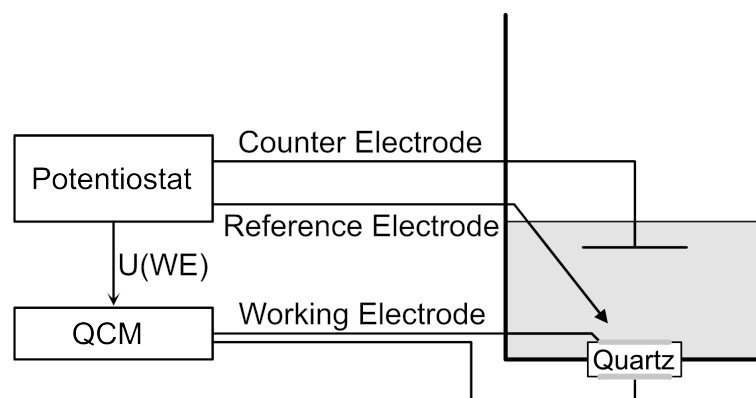


Abbildung 4.8: Vereinfachtes Diagramm des hybriden Aufbaus aus Potentiostat, Quarzmikrowaage (QCM) und Dreielektrodenanordnung, die Methode der EQCM bildend. Die Elektrode des Quarzes mit Kontakt zum Elektrolyten (grau) bildet die Arbeitselektrode.

Als Sensorquarz und Arbeitselektrode (AE) wird der Typ Maxtek SC-101 mit Goldoberfläche, 0,55 Zoll Durchmesser, 6 MHz Grundfrequenz und einer aktiven Elektrodenoberfläche von 0,357 cm² verwendet. Als Gegenelektrode (GE) findet ein Platinblech Verwendung, als Referenzelektrode (Ref) kommt eine Ag/AgCl-Elektrode der Firma BAS (RE-5B) mit einer Fritte aus porösem Vycor-Glas zum Einsatz. Alle folgenden elektrochemischen Potentiale werden auf diese Elektrode bezogen.

4.2.2 Substanzen

Anilin (H₂NC₆H₅, z.S., Merck, Darmstadt) wird bei 95 °C und 1 mbar destilliert. Das klare, durchsichtige und farblose Destillat wird dunkel im Gefrierschrank bei -18 °C aufbewahrt. Die Phosphorsäure (H₃PO₄, p.a., Merck, Darmstadt) wird ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Die Lösungen werden mit vollentsalztem Wasser nach Millipore zubereitet. Schwefelsäure (H₂SO₄, p.a., Merck,

Darmstadt) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2 , p.a., Merck, Darmstadt) werden für Reinigungszwecke benützt.

4.2.3 Präparation

Insgesamt werden zehn Standardlösungen mit 0,1 M Anilin und mit variablen Phosphorsäuregehalten (c) (0,10; 1,42; 0,50; 0,75; 1,50; 2,20; 3,22; 4,05; 5,00; 7,00 M) durch Einwiegen vorbereitet.

Vor jeder Messung wird die Zelle mit Wasser und H_2O_2 gereinigt und je ein fabrikneuer Quarzsensoren aktiviert. Dazu wird die Zelle mit 0,1 M H_2SO_4 befüllt, in der Lösung eventuell vorhandener Sauerstoff mit gereinigtem Stickstoff ausgetrieben und einige CV-Zyklen im Bereich von 0,35 bis 0,7 V gefahren, bis keine Änderungen mehr in den zyklischen Voltammogrammen erkennbar sind. Sofort im Anschluss daran wird die Zelle gereinigt und mit einer der obigen Standardlösungen befüllt.

Die Messzelle wird geschlossen und das elektrochemische Experiment gestartet. Dazu werden 20 Zyklen innerhalb eines Potentialbereiches von -0,24 und 0,9 V, beginnend bei -0,24 V in anodischer Richtung, mit einer Vorschubgeschwindigkeit (v) von 10 mV s^{-1} vermessen, verfolgt durch die QCM.

4.2.4 Ergebnisse

Abbildung 4.9 zeigt ein typisches zyklisches Voltammogramm des Polymerisationsvorganges und die Änderung der Serienresonanzfrequenz $\Delta\nu_s$ des Quarzes. Die Änderung der Serienresonanzfrequenz gibt Information über die abgeschiedene Masse.

Der Mechanismus der Elektropolymerisierung von Anilin ist literaturbekannt [171, 185, 186, 187]. So ist klar, dass die als (I) gekennzeichnete Region in Abbildung 4.9 den initialen Bildungsprozess des durch Resonanzeffekte recht stabilen Radikalkations markiert, formal in Abbildung 4.3 dargestellt. Die mit (II) gekennzeichnete Region zeigt die Kettenverlängerung, formal in Abbildung 4.4 dargestellt. Das Auftreten dieser Prozesse ist sehr gut durch die Abnahme der Serienresonanzfrequenz zu erkennen. Während des kompletten Zyklus tritt eine maximale Frequenzänderung ($\Delta\nu_{s,max}$) von etwa 3800 Hz auf, die Frequenzhysterese ($\Delta\nu_{s,end}$) liegt bei etwa 1200 Hz und zeigt die irreversible Massenzunahme

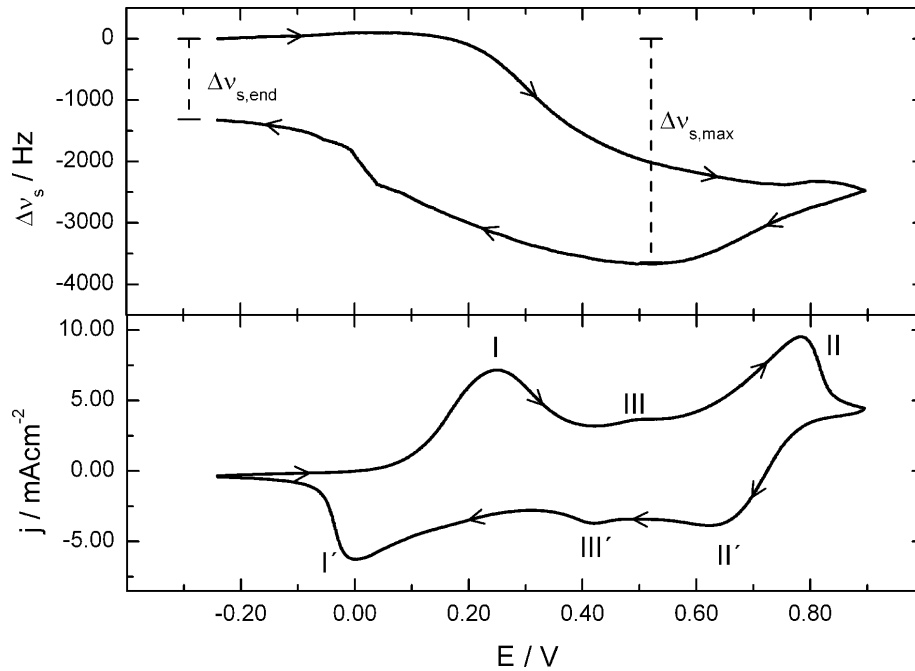


Abbildung 4.9: Oben: Frequenzverlauf mit dem angelegten Potential. Unten: Zyklisches Voltammogramm. Der 20. Zyklus einer Mischung aus 0,1 M Anilin mit 1,50 M H_3PO_4 ist dargestellt.

durch Abscheidung von Poly(anilin). $\Delta\nu_{s,max}$ wird dabei bei einem Potential von etwa 0,5 V beobachtet.

Das Auftreten des schwachen Peaks, gekennzeichnet mit (III) in Abbildung 4.9, wird in der Literatur kontrovers diskutiert [171, 188], zeigt dabei aber keinerlei Einfluss auf den Frequenzverlauf.

Abbildung 4.10 zeigt vier ausgewählte typische Kurvenverläufe eines zyklischen Voltammogramms, bzw. den Frequenzverlauf über diese Vorgänge. Der autokatalytische Prozessverlauf [189, 190] wird besonders gut an der zunehmenden Peakstromdichte der einzelnen Regime (I, II und III), bzw. auch an der maximalen Frequenzänderung $\Delta\nu_{s,max}$ und auch an der Zunahme der maximalen Frequenzhysterese pro Zyklus ($\Delta\nu_{s,end}$) erkennbar.

Besonders bei den letzten beiden Zyklen im Bereich von Null Volt zeigt sich eine sprunghafte Änderung von $\Delta\nu_s$ und damit der Masse. Polymer löst sich von der Elektrode, die Bruchteile sind daraufhin in der Elektrolytlösung vorzufinden.

Abbildung 4.11 ist eine Analogie zu der erstellten Kalibriergerade in Abbildung 3.5 des Kupfersystems aus Kapitel 3. Dabei wird die Änderung der Se-

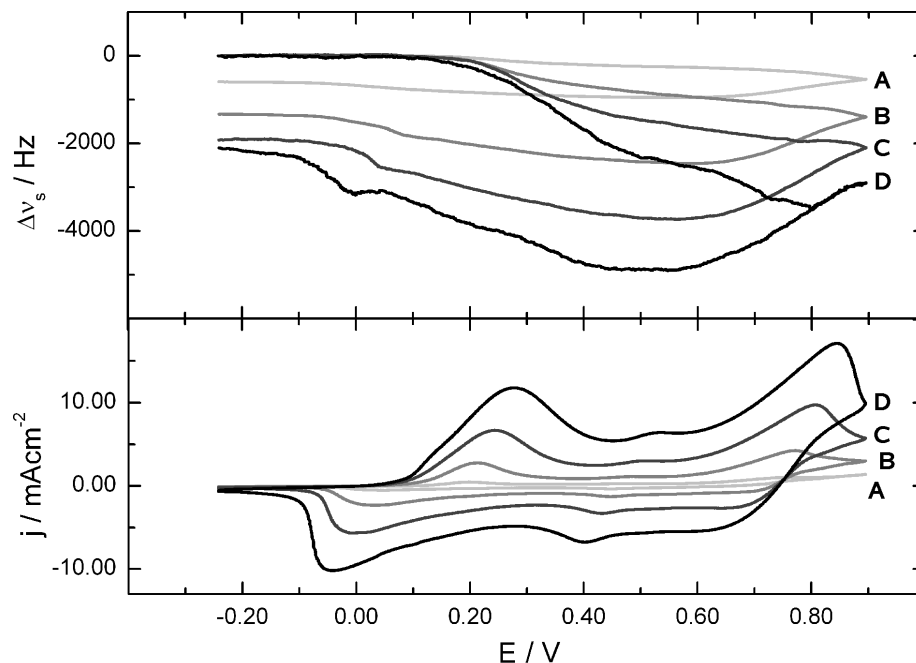


Abbildung 4.10: Oben: Frequenzverlauf mit dem angelegten Potential. Unten: Zyklische Voltammogramme. Anhand Messungen mit 0,1 M Anilin und 2,02 M H_3PO_4 sind die Zyklen fünf (A), zehn (B), 15 (C) und 20 (D) dargestellt.

rienresonanzfrequenz ($\Delta\nu_s$) gegen die geflossene Ladungsmenge (Q) aufgetragen. Das Auftreten der verschiedenen chemischen Prozesse lässt sich dabei den einzelnen Kurvenabschnitten der Abbildung 4.10 zuordnen.

Die Auswertung der zyklischen Frequenzhysteresen ($\Delta\nu_{s,end}$) bzw. der maximalen Frequenzänderung ($\Delta\nu_{s,max}$) mit der Zyklenzahl und den verschiedenen Phosphorsäurekonzentrationen führt mit den an mehr als 500 separat ausgewerteten Datenpunkten zu den Konturgraphen, wie sie in den Abbildungen 4.12 und 4.13 wiedergegeben sind. Dies erlaubt, den Polymerisationsprozess hinsichtlich seiner Effizienz zu beurteilen.

Es zeigt sich, dass das Maximum der Massenabscheidung bei 18 Zyklen und bei einer Phosphorsäurekonzentration von 2 M zu finden ist. Eine Frequenzänderung von 5 kHz ist dabei feststellbar. Bei einer Konzentration von 4 M ist ein zweites Maximum schon früher bei 12 Zyklen zu erkennen, hier ergibt sich eine Frequenzänderung von etwa 3,5 kHz. Aus den Daten der Frequenzhysterese lässt sich das Maximum wiederum bei 12 Zyklen und 4 M detektieren. Hier lässt sich das Polymer besonders effizient abscheiden. Diese Daten werden bei kommenden Versuchen zum up-scaling als experimentelle Grundlage zur Säure-

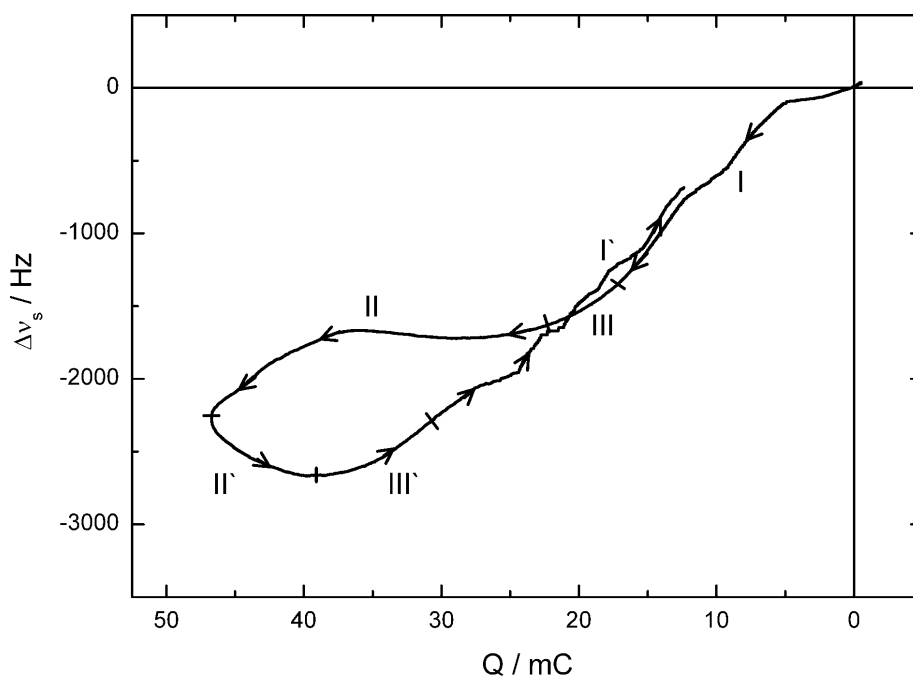


Abbildung 4.11: Auftragung ähnlich einer Kalibrierkurve (vgl. Abbildung 3.5) anhand einer Lösung mit 0,1 M Anilin und 0,75 M H_3PO_4 . Die chemischen Reaktionen können den einzelnen Kurvenabschnitten zugeordnet werden.

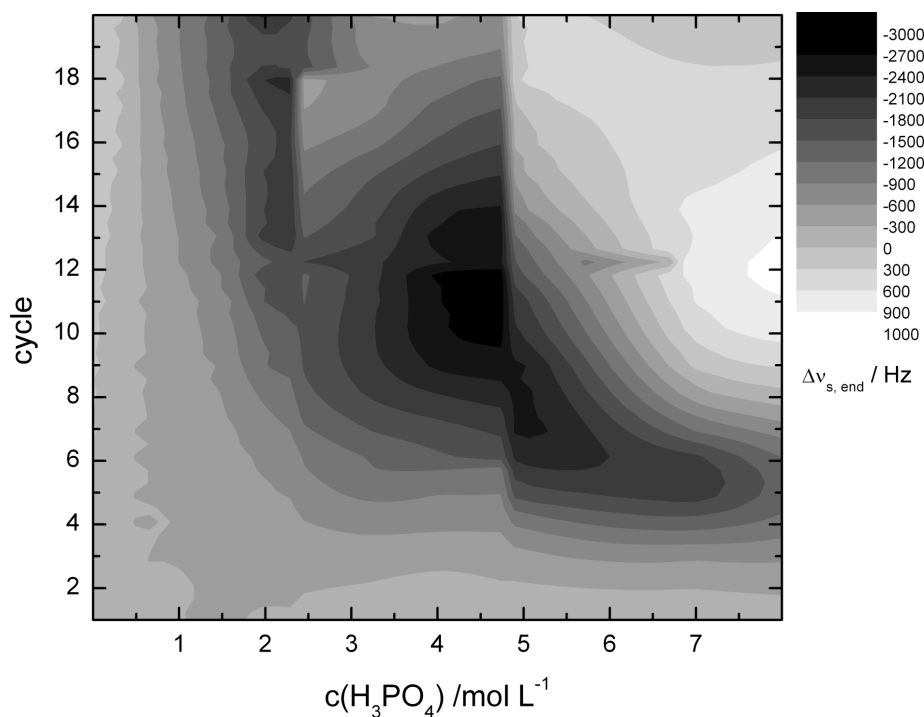


Abbildung 4.12: Bestimmung von $\Delta v_{s,end}$ über 20 CV-Zyklen bei variablen H_3PO_4 -Konzentrationen in kontuierter Darstellung.

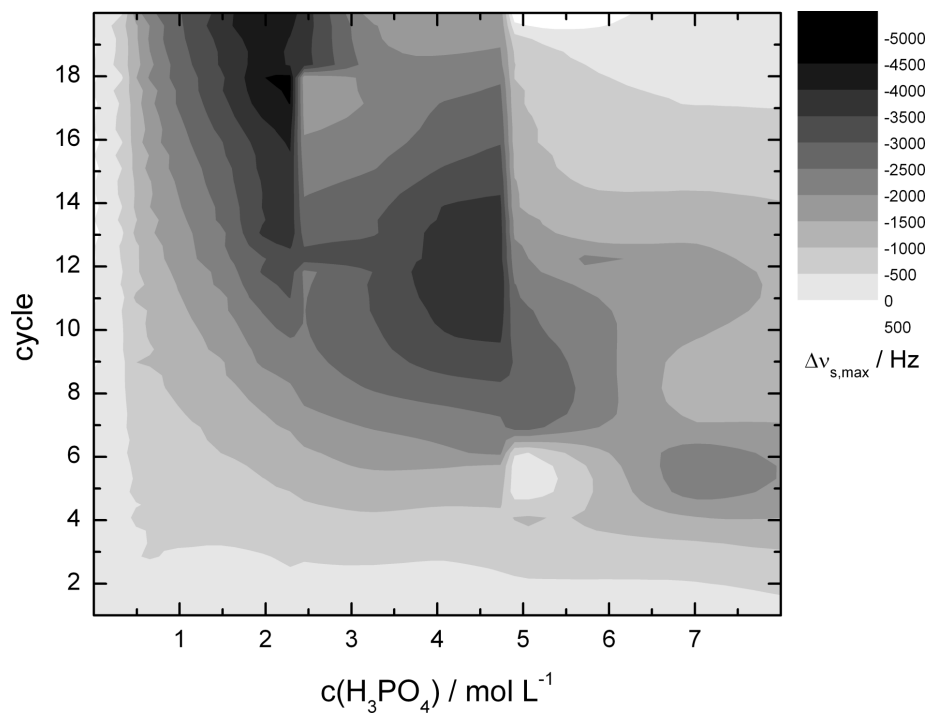


Abbildung 4.13: Bestimmung von $\Delta\nu_{s,max}$ über 20 CV-Zyklen bei variablen H_3PO_4 -Konzentrationen in kontuierter Darstellung.

konzentrationseinstellung dienen. Desweiteren konnte gezeigt werden, dass die Quarzmikrowaage selbst bei einer Frequenzänderung von 5 kHz und der folglich sehr hohen Beladung mit einer zähen und einigen μm dicken Polymerschicht noch perfekt auszuwertende Daten liefern kann.

5 Verwendete Software

Für die Anfertigung der vorliegenden Arbeit war eine umfangreiche Programmausrüstung erforderlich:

- Für die Anfertigung der elektronischen Schaltpläne und der elektronischen Layouts der Leiterplatten wurde das Programm **EAGLE** der Firma Cadsoft (Pleiskirchen) in der Version 4 verwendet.
- Analoge Simulationen von elektronischen Schaltkreisen wurden mit der Software **TINA** der Firma DesignSoft (Ungarn) in der Version 7 durchgeführt.
- Für die Programmierung der Benutzeroberflächen und Anwendungsprogramme wurde die integrierte grafische Entwicklungsumgebung **LabWindows/CVI** der Firma National Instruments (USA) benutzt. Diese setzt auf einem eigens entwickelten ANSI-C Compiler auf. Das Programm “Mastercontrol” zur Ansteuerung der QCM des CubePOTs und des Thermometers wurde mittels dieser Programmierungsumgebung erstellt.
- Laufzeit-Optimierungen der C-Programme wurden mit dem optimierenden C-Compiler **Visual C** der Firma Microsoft in der Version 6 durchgeführt. Dieser lässt sich in die o. g. grafische Entwicklungsumgebung LabWindows/CVI mit einbinden.
- Für die Entwicklung schneller Testprogramme fand das Softwarepaket **LabView** der Firma National Instruments (USA) Einsatz.
- Für symbolische mathematische Berechnungen wurde die Mathematik-Software **Maple** in den Versionen 5, 8, 9 und 12 verwendet.
- Numerische Simulationsrechnungen zum Quarzimpedanzverhalten wurden unter Verwendung des freien C-Compilers **GCC** in der Version 4.2 durchgeführt.
- Für die Verwaltung der Datenbankanbindung fand das Programm **pgadmin** rund um das freie Datenbanksystem **PostgreSQL** in Version 8.2 Einsatz.

- Als Datenbankabstraktionsschicht wurden die **ActiveX Data Objects (ADO)** der Firma Microsoft in der Version 2.8 verwendet. ODBC-Treiber des PostgreSQL-Datenbanksystems in der Version 8.2 bildeten die Schnittstelle.
- Für die Programmierung der 8-bit AVR μ C der Firma Atmel (USA) wird die Entwicklungsumgebung **WinAVR** in den jeweiligen Versionen zwischen 2006 und 2008 verwendet. Diese setzt auf dem GCC C-Compiler (Versionen 3 und 4) auf mit den angepassten **avr-libc**-Bibliotheken.
- Für die Programmierung der 32-bit ARM7 μ C der Firma NXP (Niederlande) fand die integrierte Entwicklungsumgebung **CrossWorks** der Firma Rowley (UK) in der Version 1.7 Einsatz.
- Die Entwicklung zur Programmierung des PLDs MachXO LCMXO-1200 der Firma Lattice Semiconductor Corporation (USA) wurde unter Zuhilfenahme der Entwicklungs- und Simulationsumgebung **ispVM** vom gleichen Hersteller in der Version 17 durchgeführt. Die Abstraktion der digitalen Schaltkreise wird sowohl auf funktionaler, als auch auf Gatter-Ebene mittels der Programmiersprache **Verilog** durchgeführt.
- Die Visualisierung und Aufbereitung der Messdaten wird mittels des Programms **Origin** der Firma OriginLab Corporation, bzw. Microcal (USA) durchgeführt. Ein eigens erstellter C-Code ermöglicht es, die Messdaten direkt aus der Datenbank zu importieren.
- Die Programmierung der EEPROM-Speicher der USB-Kommunikationsbausteine FT232 und FT245 erfolgt mit dem Programm **MProg** der Firma Future Technology Devices International (UK) in der Version 3.

6 Zusammenfassung oder “Was ist neu in dieser Arbeit?”

Eines der prinzipiellen Aufgabengebiete des Physikochemikers ist der Brückenschlag zwischen klassischer Chemie und deren praktischen Anwendung. Dieser Brückenschlag gelingt nur durch das Verständnis von Sachverhalten und Zusammenhängen, deren physikalischer Beschreibung und mathematischer Modellierung, durch Simulation und Fehlerbestimmung. Einziges Mittel, Modelle und reales Experiment in Einklang zu bringen, ist der Einsatz von Methoden und Geräten. Fehlen geeignete Methoden oder Messgeräte, oder ist vorhandenes Messgerät nicht genau genug, oder weist es sonstige Schwächen auf, so ist sogar die vollständige Neuentwicklung von Methoden und/oder Geräten notwendig.

Über die Motivationen, neue Methoden und Instrumente zu ersinnen und zu entwickeln, lässt sich sicherlich diskutieren. Neugierde und Spieltrieb gehören genauso dazu, wie der Drang, sich – durch den Wunsch nach ökonomisch gestalteter Arbeitsweise – Arbeitserleichterungen im Laboralltag zu schaffen, aber auch die gewisse, z.T. besessene Begeisterung, die Hürden einer solchen Problemstellung zu nehmen. Der Wunsch, mit seinem Instrumentarium durch Veröffentlichungen und grundlegende Patente zu wissenschaftlicher Achtung und zu Renommee zu kommen, darf natürlich nicht außer Acht gelassen werden. Zusätzlich reizt die Möglichkeit, dass die Arbeit reichlich Früchte trägt und so neue Forschungsfelder erfolgreich bearbeitet werden können.

In der Geschichte des Lehrstuhls finden sich diverse Beispiele für Mitstreiter auf diesem Gebiet, die sich durch die Schaffung neuer Methoden und Instrumente um den Lehrstuhl verdient gemacht haben, ihre Geräte werden z.T. nach Jahrzehnten immer noch verwendet: Insbesondere Prof. R. Wachter und Prof. G. Schmeer entwickelten, neben vielen anderen, zahlreiche Apparaturen und Messaufbauten, deren beeindruckende Grundideen z.T. in diese Arbeit eingegangen sind. So z.B. die verschiedenen Thermostaten, in Hochtemperatur- oder Niedertemperaturausführung in unglaublicher Präzision, die z.T. bis heute unerreicht bleibt, daneben Leitfähigkeitsapparaturen, Mikrokalorimeter, eine

bis heute verwendete Apparatur zur Vermessung der dielektrischen Relaxation, Aufbauten zur Vermessung von sehr schnellen Kinetiken, Transformatorenbrückenschaltungen, zum Teil automatisch abgleichend und die Taylor-Dispersionsapparatur zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten.

Naturwissenschaftliches Instrumentarium besteht heutzutage üblicherweise aus moderner Elektronik, Computern, elektronischen Schaltungen und Programmierungen. Die Programmierung spiegelt dabei meist die Erkenntnisse aus den mathematischen und physikalischen Modellierungen wider, während die Elektronik - Einsatz findet sie meist in der Aufnahme physikalischer Messgrößen - heutzutage dem rasenden Wandel der Zeit unterliegt. Das Moore'sche Gesetz sagt aus, dass sich die Komplexität integrierter Schaltkreise mit minimalen Komponentenkosten etwa alle zwei Jahre verdoppelt, also technische Möglichkeiten im etwa gleichen Maßstab erneuert oder verbessert werden. Grund genug, über Verbesserungen an bestehendem Instrumentarium nachzudenken oder Neues zu entwerfen.

Beides wurde in dieser Arbeit vollzogen: Eine Quarzmikrowaage mit einer neuen schnellen Technologie wurde entworfen und zur Serienreife entwickelt, wenn auch das Prinzip schon bekannt und auf andere Art und Weise verwirklicht worden war. Bestehende Technologien, wie die des Potentiostaten/Galvanostaten und auch des elektronischen Thermometers, wurden grundlegend verbessert. Alle Methoden und Messgeräte wurden ausführlich an chemischen Systemen evaluiert.

Die Quarzmikrowaage wird nach erfolgter Patentierung derzeit deutschlandweit durch einen Kooperationspartner vertrieben, eine weltweite Vermarktung ist durch eine US-amerikanische Firma in Vorbereitung. Auch auf dem wissenschaftlichen Sektor sind durch direkte Kooperationen Quarzmikrowaagen an den Universitäten Regensburg, Erlangen und Rostock und demnächst wohl an der Universität Münster im Einsatz. Gekaufte Geräte finden sich mittlerweile bei der DECHEMA in Frankfurt, an der technischen Universität Dresden, mehrere Geräte einer OEM-Variante sind bei einem Hersteller für Blutgasanalyssysteme in der vorklinischen Erprobung.

Auch der Potentiostat/Galvanostat CubePOT erfreut sich hoher Beliebtheit. So sind Geräte im Praktikum des Lehrstuhls für Physikalische Chemie, in der Organischen Chemie [191] und in der Anorganischen Chemie vorzufinden. Anfragen von den Universitäten Bonn, Münster und Graz mussten aus Zeitmangel zurückgewiesen werden. Die Technik des Ultrasoft Cell-Switches wird wohl demnächst

in veränderter Form in Geräte des Herstellers Gamry (USA) mit einfließen. Die robuste Endstufe des Messgerätes wird bald als alleinstehendes Messgerät für Batteriezyklisierungen bei hohen Leistungen eingesetzt werden.

Mit der Neuentwicklung des Präzisionsthermometers konnte die Temperaturauflösung signifikant unter die Marke von $1 \cdot 10^{-4}$ K gebracht werden. Kommerziell verfügbare Thermometer mit einer solchen Temperaturauflösung gibt es praktisch nicht. Thermometer dieser Art finden durch die hiesige Arbeitsgruppe nahezu überall Verwendung.

Zusammenfassung der einzelnen Kapitel:

- Kapitel 2 behandelt theoretische Grundlagen der Quarzmikrowaage, das Sauerbrey'sche Gesetz wird eingeführt und zahlreiche Simulationen zum Quarzverhalten werden gezeigt. Anschließend werden die klassischen und schon bekannten Methoden zur Sensorzustandsbestimmung miteinander verglichen, bevor in die neue Methode eingeführt wird. Das dazu neu entwickelte Messgerät wird beschrieben und auf die technischen Details weiter eingegangen.

Abschnitt 2.1.6 fasst die Daten der neuen Quarzmikrowaage zusammen und vergleicht diese mit den konventionellen Messtechniken. Bevor auf die Rolle der Longitudinalentfaltung anhand von Messungen näher eingegangen wird, wird der prinzipielle Aufbau der Messzellen miteinander verglichen, Rauschmessungen geben Auskunft über die Massenauflösung.

Abschnitt 2.2 führt in die elektrochemischen Messmethoden und den elektrochemischen Messaufbau ein, der in Kombination mit der zuvor vorgestellten Quarzmikrowaage die elektrochemische Quarzmikrowaage bildet. Auf die digitale und damit verlustfreie Kombination der Daten aus den elektrochemischen Messmethoden und den Daten der Quarzmikrowaage wird eingegangen. Der grundlegende Aufbau des hochpräzisen (Messgenauigkeit < 5 ppm) Potentiostaten/Galvanostaten wird dargestellt, die überdurchschnittlichen Messparameter sind in Abschnitt 2.2.4.2 zusammengefasst. Neuerungen sind auch hier erzielt worden, so zum Beispiel der Ultrasoft Cell-Switch, der ein unkontrolliertes Verhalten beim Einschaltvorgang der Messzelle verhindert, wie auch die stark belastbare Endstufe mit MOSFET-Transistoren. Messungen mit Testsystemen sind ebenso wiedergegeben.

Abschnitt 2.3 stellt ein sehr schnelles Präzisionsthermometer vor, das in

der Lage ist, Auflösungen von bis zu unter $1 \cdot 10^{-4}$ K bereitzustellen. Die technischen Daten werden zusammengefasst. Ausgiebige Tests werden an detailliert ausgemessenen Phasendiagrammen dreier binärer Systeme unternommen. Durch die Kombination mit der Quarzmikrowaage und dem Potentiostaten/Galvanostaten werden alle physikalisch relevanten Parameter zugänglich.

- Kapitel 3 beschreibt die Untersuchung von Kupferabscheidungen mit und ohne Chloridbeigaben an Goldoberflächen mittels einer Kombination der drei zuvor vorgestellten Messgeräte. Die unlöslichen CuCl-Präzipitate, in der Literatur propagiert und nur teilweise bewiesen, können mittels der vorgestellten Methodik genauestens untersucht werden.
- Kapitel 4 zeigt grundlegende Messungen zur Abscheidung von Poly(anilin) aus Phosphorsäure, bestimmt dazu, auf Metallsubstraten eines Kooperationspartners aus der Elektronikindustrie einen Schutz vor Korrosion zu bewirken. Aus einer großen Vielzahl von Messungen wird die optimale Phosphorsäurekonzentration für diesen Prozess bestimmt. Auf diesen Messungen werden zusätzliche Versuche zur Bestimmung weiterer Prozessparameter aufbauen.
- In Anhang A sind einige Oszillatorschaltungen wiedergegeben, die aus den ersten Versuchsaufbauten stammen, mit dem Ziel, eine Quarzmikrowaage auf Basis dieser Technologie zu verwirklichen. Im Prinzip funktionieren all diese Schaltungen an unbedämpften Systemen sehr gut und zuverlässig, nur leider nicht an den bedämpften Systemen, wie sie in der Elektrochemie vorkommen. Diese Versuche wurden zugunsten der schnellen Impedanzspektrometrie aufgegeben, sie sind für theoretische Betrachtungen zum Verständnis der Systeme jedoch sehr wertvoll.
- Anhang B referiert über einen komfortablen Weg, riesige Mengen an Messdaten mit Hilfe eines Datenbanksystems zu verwalten und zuverlässig handzuhaben. Kenntnisse aus dem Nebenfach der Naturwissenschaftlichen Informatik werden hier an realen Systemen angewandt.
- Anhänge C und D tragen der Forderung Rechnung, selbst für elektronische Systeme aus dem Forschungsbereich, Verträglichkeitsuntersuchungen innerhalb des CE-Zertifizierungsverfahrens durchführen zu müssen, um das Messsystem betreiben, verleihen und schließlich auch veräußern zu dürfen. Das CE-Zertifikat wird, nach erfolgten Prüfungen, vom Autor ausgestellt.
- In Anhang E sind die Daten der Reinheitsuntersuchungen der chemischen

Substanzen für die Phasendiagramme zusammengeführt. Vor allem die Ergebnisse der Untersuchungen per Kernmagnetresonanz und Gaschromatograph mit Massenspektrometrie werden dargestellt. Schließlich hat es nur dann Sinn, diese Phasendiagramme mit hohem Aufwand viele Male mit einem Thermometer mit einer Temperaturauflösung von $1 \cdot 10^{-4}$ K auszumessen, wenn die chemischen Substanzen in höchstmöglicher Reinheit vorliegen. Die Temperaturen der markanten Punkte im Phasendiagramm werden einzeln mit Fehlerangaben aufgeführt.

7 Ausblick

7.1 Zukünftige Anwendungen der Quarzmikrowaage

Da für die Quarzmikrowaage ein möglichst breites Verwendungsspektrum erschlossen werden soll, beginnen im Rahmen von Kooperationen mit anderen Universitäten und Forschungseinrichtungen derzeit mehrere Projekte bzw. befinden sich in abschließender Planung, so z.B.:

1. Das DFG-Verbundvorhaben *Eine neue Mikroapparatur zur Messung von Gaslöslichkeiten in Elektrolyten* zwischen der hiesigen Arbeitsgruppe und dem Lehrstuhl für Chemie- und Bioingenieurwesen der Universität Erlangen-Nürnberg unter der Leitung von Prof. Arlt.

Ziel dieser Arbeiten ist, durch die Zusammenarbeit eine neue Mikroapparatur zur Messung von Gaslöslichkeiten zu entwickeln. Das Funktionsprinzip: Elektrolyte, insbesondere Ionische Flüssigkeiten, sollen auf den Quarz aufgebracht werden. Aus einer Gasatmosphäre werden dann reine Gase eingelöst, die zu einer Massenänderung führen. Der angestrebte Druckbereich des Einlösevorgangs liegt im Bereich zwischen 10 und 100 bar, bei Temperaturen zwischen 25 und 80 °C. Innerhalb dieses Vorhabens soll die Apparatur hergestellt werden und Validierungsmessungen durchgeführt werden. Der geplante Einsatzort wird die kontinuierliche Prozessüberwachung und Prozessgaszusammensetzungen innerhalb von Druckreaktoren sein.

2. In freier Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Prof. Verevkin, Universität Rostock, sollen unter Verwendung einer abgewandelten Knudsen-Zelle die verschwindend geringen Dampfdrücke von Ionischen Flüssigkeiten untersucht werden. Als Detektor findet ein stark gekühlter Quarzsensord Anwendung. Sobald die Ionische Flüssigkeit daran kondensiert, ist dies anhand einer starken Änderung des QCM-Signals zu erkennen.

7.2 Zukünftige Anwendungen des CubePOTs

Die auf MOSFET-Transistoren basierende Endstufe des CubePOTs wird derzeit als alleinig zu verwendendes Messgerät umgebaut. Ziel ist es unter anderem, für einen Kooperationspartner Zyklisierungsmessungen an Lithiumionenakkumulatoren durchzuführen. Da diese Akkumulatoren über immense Energiedichten verfügen, ist es sinnvoll, möglichst viele Zellen parallelisiert zu vermessen. Durch die Verwendung stark angepasster MOSFET-Transistoren in Kombination mit einer sehr effektiven Wasserkühlung ist es möglich, mit einer Endstufe Leistungen bis zu 300 Watt zur Verfügung zu stellen, um die Zelle zu laden oder zu entladen. Für erhöhte Leistungen können die einzelnen Endstufen kombiniert werden, so dass sich nahezu beliebige Lade- und Entladeströme erzeugen lassen.

7.3 Zukünftige Anwendungen des Thermometers

Aufgrund der sehr hohen Auflösung des in Abschnitt 2.3 vorgestellten digitalen Thermometers von unter $1 \cdot 10^{-4}$ K ist es, dank seiner vier Messkanäle und der hohen Messgeschwindigkeit idealerweise dafür geeignet, in weiteren thermodynamischen und kinetischen Messaufbauten eingesetzt zu werden.

In Vorbereitung sind daher vor allem drei z.T. neuartige Aufbauten:

1. Überföhrungszahlbestimmung durch wandernde Grenzschicht:

Wie schon Hammer [192] zeigt, ist es möglich, Überföhrungszahlen von Elektrolyten durch die Anwendung der Methode der wandernden Grenzschicht zu bestimmen.

Funktionales Element dieser Apparatur ist eine Kapillare, in der sich, durch eine scharf definierte Phasengrenze getrennt, zwei Elektrolytsysteme befinden. Über diese Kapillare wird eine Hochspannung angelegt, die Grenzschicht beginnt zu wandern. Aus der Zeit, dem Strom und aus dem durchwanderten differentiellen Volumen kann auf die Überföhrungszahl zurückgeschlossen werden. Das Volumen, welches von der Grenzschicht durchwandert wird, wird ortsaufgelöst detektiert, indem durch die Kapillare Edelmetalldrähtchen durchschmolzen sind, über die die Leitfähigkeitsänderung senkrecht zur Bewegungsrichtung der Grenzschicht zeitlich

aufgelöst detektiert wird. Diese Anordnung bereitet einige experimentelle Probleme, so sind die Durchschmelzungen der Drähte nicht dicht; Hammer versucht mit Quecksilber und Stickstoff-Überdruck zu dichten. Auch muss die Leitfähigkeitsmessung durch Spezialkondensatoren von der Hochspannung über die Kapillare entkoppelt werden. Dies stellt Probleme dar, da die üblicherweise verwendeten Hochspannungskondensatoren dazu neigen, durch Leckströme den Strom über die Kapillare zu verfälschen.

Die Lösung des Problems könnte daher sein, auf die Durchschmelzungen der Kapillare zu verzichten und stattdessen in wohl definierten Abständen Thermosensoren entlang der Kapillare anzubringen. Da die beiden Elektrolyte beidseits der Phasengrenze unterschiedliche Leitfähigkeiten aufweisen, ist die aufgrund der Hochspannung in Wärme dissipierte Leistung ($P = R \cdot I^2$) in beiden Elektrolyten unterschiedlich. Wandert die Grenzschicht an einem Thermosensor vorbei, ist dies durch eine sprunghafte Änderung der Temperatur zu erkennen.

Diese Idee geht – mit Abwandlungen – auf die Professoren R. Wachter und H. J. Gores zurück, es mangelte seinerzeit jedoch an schneller und gleichzeitig hochpräziser Messtechnik. Gerade die miniaturisierte Bauform heutiger Thermistoren und die damit verbundene äußerst niedrige Wärmekapazität dieser Bauteile macht eine schnelle Messung in Verbindung mit diesem Thermometer erst möglich. Zum Einsatz werden dabei Thermistoren der Baureihe SMD 0402 von Betatherm kommen. Deren Außenmaße betragen 1,0 x 0,5 x 0,7 mm, es ist das zur Zeit kleinste kommerziell verfügbare Bauteil.

- 2. Viskositätsbestimmung von Flüssigkeiten durch Hochdruckentspannung an Kapillaren:** Zurückgehend auf die Erfahrungen von Prof. Gores, durch Einspritzen von verschiedenen Lösungsmitteln bei gegebener Temperatur und erwarteter konstanter Viskosität in ein Ubbelohde-Viskosimeter über eine Kapillare, Temperaturänderungen und damit Viskositätsänderungen herbeizuführen, wird versucht werden, ein schnell agierendes Viskosimeter aufzubauen, das wie folgt zusammengesetzt ist: Eine druckgesteuerte Hochdruckpumpe gibt über einen dünnen und thermostatisierten Metallschlauch ein Lösungsmittel auf eine Metallkapillare auf. An der Kapillare wird an mehreren Stellen der Temperaturverlauf detektiert. Durch Erhöhen des Druckes, bzw. der Viskosität des Mediums, ist zu erwarten, dass sich die Temperatur am Eintritt der Kapillare sprunghaft aufgrund von Reibungskräften erhöht. Auf diese Weise dürfte

ein einfaches und schnelles Viskosimeter aufzubauen sein. Dank der heutigen HPLC-Technologie ist es daher möglich, einfach und hocheffizient Viskositäten mehrerer Lösungsmittel und Gemische daraus screenen zu können.

3. **Schnelle Mikrokalorimetrie:** Aufbauend auf den früheren Arbeiten von Prof. R. Wachter ist derzeit die Wiederaufnahme der Aufbauten von Kalorimetern und Mikrokalorimetern geplant. Partner hierfür ist die Firma C3 Prozess- und Analystechnik GmbH (München), welche schon einige eigenentwickelte - eher grob auflösende - Kalorimeter in ihrem Produktportfolio hat.

8 Liste der Veröffentlichungen, Vorträge und Poster

Folgende **Veröffentlichungen** in Fachzeitschriften und Büchern entstanden im Rahmen der Dissertation:

1. F. Wudy, M. Multerer, C. Stock, G. Schmeer, and H. J. Gores: *Rapid impedance scanning QCM for electrochemical applications based on miniaturized hardware and high-performance curve fitting*. *Electrochimica Acta*, vol. 53, iss. 22, pp. 6568–6574, 2008.
2. P. Wachter, H.-G. Schweiger, F. Wudy, and H. J. Gores: *Efficient determination of crystallisation and melting points at low cooling and heating rates with novel computer controlled equipment*. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 40, iss. 10, pp. 1542–1547, 2008.
3. **eingeladener Beitrag**: F. Wudy und D. Bublit: *Die Quarzmikrowaage für die Elektrochemie: Impedanzspektroskopisch vermessen, lassen sich Schwingquarze auch in flüssigen Medien verwenden*, *Nachrichten aus der Chemie*, Dezember 2008.
4. F. Wudy, T. Schedlbauer, C. Stock, and H. J. Gores: *Impedance scanning QCM studies of aniline electropolymerization in aqueous phosphoric acid solutions to determine the most effective acid concentration*. *Acta Chimica Slovenica*, vol. 56, pp. 65-69, Festschrift J. Barthel, 2009.
5. D. Moosbauer, S. Jordan, M. Schmidt, F. Wudy, S. S. Zhang, and H. J. Gores: *Determination of electrochemical windows of novel electrolytes for double layer capacitors by stepwise cyclic voltammetry experiments*. *Acta Chimica Slovenica*, vol. 56, pp. 218-228, Festschrift J. Barthel, 2009.
6. F. Wudy, D. Moosbauer, G. Schmeer, C. Stock, and H. J. Gores: *Miniaturized, precise NTC-based thermometer, setup, and comparison of fit-functions*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, in preparation.
7. **eingeladener Beitrag**: F. Wudy, C. Stock, and H. J. Gores: *Basics: Measurement techniques: Electrochemical quartz crystal microbalance in*

Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Editor: J. Garche, Elsevier, 2009, in print.

Ein internationales **Patent** zum Schutze der in dieser Arbeit vorgestellten Quarzmikrowaage und deren Auswertemechanismen wurde angemeldet:

8. F. Wudy, M. Multerer, G. Schmeer und H. J. Gores (Universität Regensburg): *Impedanz-scannende Quarzmikrowaage*, PCT/EP2008/065248. Gehalten von der C3 Prozess- und Analysentechnik GmbH (München), Unterlizenzen wurden erteilt.

Im Rahmen der Dissertation hielt der Autor folgende **Vorträge**:

9. Kronach Impedance Days, Kloster Banz, Bad Staffelstein, 2007: M. Multerer and F. Wudy: *Quartz crystal microbalance: Application of impedance analysis to sensor crystals*.
10. Electrochemistry - Crossing Boundaries, Gießen, 2008: F. Wudy, M. Multerer, G. Schmeer, C. Stock, and H. J. Gores: *Impedance scanning quartz crystal microbalance, rapid fit algorithm, and examples of use*.
11. **eingeladen**: Gamry Sales Meeting, Berlin, 2008: F. Wudy, C. Stock, and H. J. Gores: *Recent development of a computer controlled EQCM - Application of Impedance Analysis to Sensor Crystals*.
12. **eingeladen**: Seminarvortrag, Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik der Universität Regensburg, 2008: F. Wudy, C. Stock, and H. J. Gores: *Recent development of a computer controlled EQCM - Application of Impedance Analysis to Sensor Crystals*.
13. Tutorial, DFG-Forschungsinitiative "Funktionsmaterialien und Materialanalytik zu Lithium-Hochleistungsbatterien", Wissenschaftszentrum der Universität Ulm - Schloss Reisingen, Günzburg, 2009: F. Wudy, M. Amereller, D. Moosbauer, C. Stock, S. Zugmann und H. J. Gores: *Was kann die EQCM zur Untersuchung von LIB-Elektroden beitragen?*
14. Seminarvortrag, Institut für Theoretische und Physikalische Chemie der Universität Regensburg, 2009: F. Wudy, D. Moosbauer, C. Stock, and H. J. Gores: *The electrochemical QCM*.
15. **eingeladen**: Seminarvortrag, Institut für Chemie- und Bioingenieurwesen, Universität Erlangen-Nürnberg, 2009: F. Wudy, C. Stock und H. J. Gores: *Die Quarzmikrowaage, Grundlagen, schneller Impedanzscan und Anwendungen*.

Unter anderem wurden folgende **Poster** präsentiert:

16. Tag der Naturwissenschaften, Regensburg, 2005: H.-G. Schweiger, M. Multerer und F. Wudy: *Modulare Meßsysteme mit individuell angepassten Eigenschaften.*
17. GDCh Fachgruppe Angewandte Elektrochemie, Jahrestagung, Bayreuth, 2006: M. Multerer und F. Wudy: *Miniaturisierte, vernetzte Meßtechnik zum universellen Einsatz in der Elektrochemie.*
18. DFG SPP1191 priority programm: ionic liquids, Annual Meeting, Bamberg, 2007: F. Wudy, M. Multerer, G. Schmeer, and H. J. Gores: *Rapid impedance scanning QCM for electrochemical applications based on miniaturized hardware and high performance curve fitting.*
19. 24th One-Day-Symposium, Paul Scherrer Institut Villigen, Switzerland, 2008: F. Wudy, M. Multerer, C. Stock, G. Schmeer, and H. J. Gores: *Impedance scanning QCM for electrochemical applications based on miniaturized hardware and high-performance curve fitting.*
20. Electrochemistry - Crossing Boundaries, Gießen, 2008: C. Stock, F. Wudy, and H. J. Gores: *Impedance scanning quartz crystal microbalance, rapid fit algorithm, and examples of use.*
21. 25th One-Day-Symposium, Paul Scherrer Institut Villigen, Switzerland, 2009: C. Schreiner, M. Amereller, D. Moosbauer, R. Hartl, F. Wudy, and H. J. Gores: *Development of new, modular measuring equipment for the use in electrochemistry.*
22. Tag der Naturwissenschaften, Regensburg, 2009: M. Amereller, R. Hartl, D. Moosbauer, C. Schreiner, F. Wudy, and H. J. Gores: *Sustainable Mobility and Sustainable Energy Production and Transformation - Recent Work from the Workgroup „Electrochemistry and Electrolytes” at the University of Regensburg.*

Literaturverzeichnis

Die hier aufgeführten Literatur- und Quellangaben sind in Anlehnung an DIN 1505-2 erstellt worden. Sie werden dabei in der Reihenfolge des Auftretens im vorliegenden Text per numerischem Verweis aufgeführt. Umfangreiche zitierte Quellen werden hinsichtlich der genauen Textstelle zum Auftreten des Verweises weiter spezifiziert.

- [1] Bates, R. G.: *Classification and nomenclature of electroanalytical techniques*. Pure and Applied Chemistry, 45:81–97, 1976. (S. 14)
- [2] Sauerbrey, Günter: *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 155(2):206–222, April 1959. (S. 19)
- [3] Shen, Z., M. Huang, C. Xiao, Y. Zhang, X. Zeng, and P. G. Wang: *Non-labeled quartz crystal microbalance biosensor for bacterial detection using carbohydrate and lectin recognitions*. Analytical Chemistry, 79(6):2312–2319, 2007. (S. 19)
- [4] Janshoff, A. and C. Steinem: *Quartz crystal microbalance for bioanalytical applications*. Sensors Update, 9(1):313–354, 2001. (S. 19)
- [5] Song, Seung Wan, Thomas J. Richardson, Guorong V. Zhuang, Thomas M. Devine, and James Evans: *Effect on aluminum corrosion of LiBF_4 addition into lithium imide electrolyte; a study using the EQCM*. Electrochimica Acta, 49(9-10):1483–1490, April 2004. (S. 19)
- [6] Bund, Andreas and Adriana Ispas: *Influence of a static magnetic field on nickel electrodeposition studied using an electrochemical quartz crystal microbalance, atomic force microscopy and vibrating sample magnetometry*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 575(2):221–228, February 2005. (S. 19)
- [7] Wudy, Franz, Michael Multerer, Christoph Stock, Georg Schmeer, and Heiner Jakob Gores: *Rapid impedance scanning QCM for electrochemical applications based on miniaturized hardware and high-performance curve fitting*. Electrochimica Acta, 53(22):6568–6574, 2008. (S. 19, 74)

- [8] Fonsati, Micaela, Fabrizio Zucchi, and Giordano Trabanelli: *Study of corrosion inhibition of copper in 0.1 M NaCl using the EQCM technique*. *Electrochimica Acta*, 44(2-3):311–322, September 1998. (S. 19)
- [9] Wudy, Franz, Tanja Schedlbauer, Christoph Stock, and Heiner Jakob Gores: *Impedance scanning QCM studies of aniline electropolymerization in aqueous phosphoric acid solutions to determine the most effective acid concentration*. *Acta Chimica Slovenica*, 56:65–69, 2009. Festschrift J. Barthel. (S. 19)
- [10] Owens, Boone B., Stefano Passerini, and William H. Smyrl: *Lithium ion insertion in porous metal oxides*. *Electrochimica Acta*, 45(1-2):215–224, 1999. (S. 19)
- [11] Larush-Asraf, L., M. Biton, H. Teller, E. Zinigrad, and D. Aurbach: *On the electrochemical and thermal behavior of lithium bis(oxalato)borate (Li-BOB) solutions*. *Journal of Power Sources*, 174(2):400–407, December 2007. (S. 19)
- [12] ECO CHEMIE, Utrecht, Netherlands: *Application Note: Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*, 2003. (S. 20, 142)
- [13] Lodermeier, J., Michael Multerer, Markus Zistler, S. Jordan, Heiner Jakob Gores, W. Kipferl, E. Diaconu, M. Sperl, and G. Bayreuther: *Electroplating of dysprosium, electrochemical investigations, and study of magnetic properties*. *Journal of the Electrochemical Society*, 153:C242–C248, 2006. (S. 20, 142)
- [14] Multerer, Michael: *Untersuchung an Elektrolyten für Lithium-Ionen-Zellen sowie Entwicklung und Test eines computergesteuerten, modular aufgebauten, elektrochemischen Meßsystems mit Quarzmikrowaage*. Dissertation, Universität Regensburg, 2007. (S. 20, 206)
- [15] Curie, J. and P. Curie: *Développement par pression de l'électricité polaire dans les cristaux hémiedres à faces inclinées*. *CR Acad. Sci*, 91:294–295, 1880. (S. 23)
- [16] Lippmann, M. G.: *Principe de la conservation de l'électricité*. *Ann. de Chem. et de Phys.*, 24:145, 1881. (S. 24)
- [17] Butterworth, S.: *On electrically-maintained vibrations*. *Proceedings of the Physical Society of London*, 271:410–424, 1914. (S. 28)
- [18] Cady, W. G.: *Theory of longitudinal vibrations of viscous rods*. *Phys. Rev.*, 19(1):1–6, January 1922. (S. 28)

- [19] Dye, D. W.: *The piezo-electric quartz resonator and its equivalent electrical circuit*. Proceedings of the Physical Society of London, 38(1):399–458, 1925. (S. 28)
- [20] Van Dyke, K. S.: *The piezo-electric resonator and its equivalent network*. Proc. IRE, 16:742, 1928. (S. 28)
- [21] Bearden, J. A.: *X-ray wave-lengths by the dispersion in quartz*. Phys. Rev., 39(1):1–7, January 1932. (S. 31)
- [22] Bearden, J. A.: *The grating constant of calcite crystals*. Phys. Rev., 38(12):2089–2098, December 1931. (S. 31)
- [23] Peyronel, G.: *The crystal structure of Baveno bazzite*. Acta Crystallographica, 9(2):181–186, February 1956. (S. 31)
- [24] Samsonov, G. V.: *The Oxide Handbook*. Plenum, New York, 1973. (S. 31)
- [25] Kanazawa, Kay Keiji and Joseph G. Gordon: *The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid*. Analytica Chimica Acta, 175:99–105, 1985. (S. 32, 33)
- [26] Lucklum, Ralf and Peter Hauptmann: *The Delta-f / Delta-R QCM technique: an approach to an advanced sensor signal interpretation*. Electrochimica Acta, 45(22-23):3907–3916, July 2000. (S. 35)
- [27] Arnau, A., Y. Jimenez, and T. Sogorb: *Thickness-shear mode quartz crystal resonators in viscoelastic fluid media*. Journal of Applied Physics, 88(8):4498–4506, 2000. (S. 35)
- [28] Bund, Andreas, Oliver Schneider, and Volker Dehnke: *Combining AFM and EQCM for the in situ investigation of surface roughness effects during electrochemical metal depositions*. Physical Chemistry Chemical Physics, 4(15):3552–3554, 2002. (S. 38, 144)
- [29] Doblhofer, Karl and Konrad G. Weil: *Application of the quartz microbalance in electrochemistry*. Bunsen Magazin, 9(5):162–172, 2007. (S. 38)
- [30] Martin, B. A. and H. E. Hager: *Velocity profile on quartz crystals oscillating in liquids*. Journal of Applied Physics, 65(7):2630–2635, 1989. (S. 39)
- [31] Solartron Analytical: *Solartron 1260*, January 2001. Handbook. (S. 41)
- [32] Kipling, Arlin L. and Michael Thompson: *Network analysis method applied to liquid-phase acoustic wave sensors*. Analytical Chemistry, 62(14):1514–1519, 1990. (S. 42)

- [33] Martin, Stephen J., Victoria Edwards Granstaff, and Gregory C. Frye: *Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading*. Analytical Chemistry, 63(20):2272–2281, 1991. (S. 42)
- [34] Delia, Laura A. and Petr Vanysek: *Impedance characterization of a quartz crystal microbalance*. Electroanalysis, 18(4):371–377, 2006. (S. 42, 46, 72)
- [35] Eichelbaum, Frank, Ralf Borngraeber, Jens Schroder, Ralf Lucklum, and Peter Hauptmann: *Interface circuits for quartz-crystal-microbalance sensors*. Review of Scientific Instruments, 70:2537–2545, 1999. (S. 42, 44)
- [36] Arnau, A.: *A review of interface electronic systems for AT cut quartz crystal microbalance applications in solutions*. Sensors, 8:370–411, January 2008. (S. 42, 44, 47)
- [37] Schroder, Jens, Ralf Borngraeber, Ralf Lucklum, and Peter Hauptmann: *Network analysis based interface electronics for quartz crystal microbalance*. Review of Scientific Instruments, 72(6):2750–2755, 2001. (S. 42)
- [38] Auge, Joerg, Karsten Dierks, Frank Eichelbaum, and Peter Hauptmann: *High-speed multi-parameter data acquisition and web-based remote access to resonant sensors and sensor arrays*. Sensors and Actuators, B: Chemical, B95:32–38, 2003. (S. 42)
- [39] Eichelbaum, Frank, Ralf Borngraeber, Ralf Lucklum, Peter Hauptmann, and Steffen Roesler: *Oscillators for quartz-crystal-microbalance-sensors in liquids*. Technisches Messen, 65:434–444, 1998. (S. 43, 44, 203, 204)
- [40] Neubig, B. und W. Bries: *Das große Quarzkochbuch: Quarze, Quarzoszillatoren*. Franzis-Verlag GmbH, Feldkirchen, 1997. (S. 44)
- [41] Auge, Joerg, Peter Hauptmann, Frank Eichelbaum, and Steffen Roesler: *Quartz crystal microbalance sensor in liquids*. Sensors and Actuators, B: Chemical, 19:518–22, 1994. (S. 44)
- [42] Auge, Joerg, Peter Hauptmann, Jens Hartmann, Steffen Roesler, and Ralf Lucklum: *New design for QCM sensors in liquids*. Sensors and Actuators B: Chemical, 24(1-3):43–48, March 1995. (S. 44)
- [43] Martin, Stephen J., James J. Spates, Kurt O. Wessendorf, Thomas W. Schneider, and Robert J. Huber: *Resonator/oscillator response to liquid loading*. Analytical Chemistry, 69(11):2050–2054, 1997. (S. 44)
- [44] Arnau, A., T. Sogorb, and Y. Jimenez: *A continuous motional series resonant frequency monitoring circuit and a new method of determining*

- butterworth–van dyke parameters of a quartz crystal microbalance in fluid media*. Review of Scientific Instruments, 71(6):2563–2571, 2000. (S. 44)
- [45] Schroder, Jens, Ralf Borngraeber, Frank Eichelbaum, and Peter Hauptmann: *Advanced interface electronics and methods for QCM*. Sensors and Actuators, A: Physical, A97-98:543–547, 2002. (S. 44)
- [46] Ehahoun, Herve, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Perrot, and P. Rousseau: *Performances and limits of a parallel oscillator for electrochemical quartz crystal microbalances*. Analytical Chemistry, 74(5):1119–1127, 2002. (S. 44)
- [47] Bouzidi, L., S. S. Narine, K. G. Stefanov, and A. J. Slavin: *High-stability quartz-crystal microbalance for investigations in surface science*. Review of Scientific Instruments, 74:3039–3044, 2003. (S. 44)
- [48] Wessendorf, K. O.: *The active-bridge oscillator for use with liquid loaded QCM sensors*. In *Frequency Control Symposium and PDA Exhibition, 2001. Proceedings of the 2001 IEEE International*, pages 400–407, 2001. (S. 44)
- [49] Bruschi, L., G. Delfitto, and G. Mistura: *Inexpensive but accurate driving circuits for quartz crystal microbalances*. Review of Scientific Instruments, 70:153–157, 1999. (S. 44)
- [50] Gabrielli, C., H. Perrot, D. Rose, A. Rubin, J. P. Toqué, M. C. Pham, and B. Piro: *New frequency/voltage converters for ac-electrogravimetric measurements based on fast quartz crystal microbalance*. Review of Scientific Instruments, 78(7):074103, 2007. (S. 44)
- [51] Krzywaznia, Adam and Janusz Ociepka: *A measuring system for small frequency variations*. Measurement Science and Technology, 11(2):N20–N22, 2000. (S. 46)
- [52] Edvardsson, Malin, Michael Rodahl, Bengt Kasemo, and Fredrik Hook: *A dual-frequency QCM-D setup operating at elevated oscillation amplitudes*. Analytical Chemistry, 77(15):4918–4926, 2005. (S. 46)
- [53] Rodahl, Michael, Fredrik Hook, and Bengt Kasemo: *QCM operation in liquids: An explanation of measured variations in frequency and Q factor with liquid conductivity*. Analytical Chemistry, 68(13):2219–2227, 1996. (S. 46)
- [54] Kishi, Hiroshi, Youichi Mizuno, and Hirokazu Chazono: *Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitors: Past, present and future perspectives*

- tives*. Japanese Journal of Applied Physics, 42(Part 1, No. 1):1–15, 2003. (S. 52)
- [55] *AD9850 CMOS, 125 MHz Complete DDS Synthesizer*. Datasheet, Analog Devices, February 2004. (S. 53, 55)
- [56] *OP07D: Low-Offset Voltage Operational Amplifiers*. Datasheet, Texas Instruments, May 2004. (S. 53)
- [57] *LT6600-10 - Very Low Noise, Differential Amplifier and 10 MHz Lowpass Filter*. Datasheet, Linear Technology, 2002. (S. 53, 55)
- [58] *THS3091: High Voltage Low Distortion Current-Feedback OP Amps*. Datasheet, Texas Instruments, February 2007. (S. 53)
- [59] Lidgey, F. J. and K. Hayatleh: *Current-feedback operational amplifiers and applications*. Electronics & Communication Engineering Journal, 9(4):176–182, 1997. (S. 55)
- [60] *AD8361 2.5 GHz TruPwr Detector*. Datasheet, Analog Devices, August 2004. (S. 57)
- [61] *AD8028 Low Distortion, High Speed Rail-to-Rail Input/Output Amplifier*. Datasheet, Analog Devices, March 2005. (S. 57)
- [62] *LTC1414 - 14-Bit, 2.2 MspS Sampling A/D Converter*. Datasheet, Linear Technology, 1998. (S. 57)
- [63] Kester, Walt (editor): *ANALOG-DIGITAL CONVERSION*. ADI Central Applications Department, 2004, ISBN 0-916550-27-3. (S. 57, 126)
- [64] *MachXO LCMXO1200: Crossover Programmable Logic Devices*. Datasheet, Lattice Semiconductor Corp., November 2007. (S. 59)
- [65] *ATMega168: AVR 8-Bit RISC*. Datasheet, Atmel Corporation, September 2007. (S. 59)
- [66] *FT232R: USB UART IC*. Datasheet, Future Technology Devices International Ltd., 2005. (S. 61, 99, 126)
- [67] *FT245R: USB UART IC*. Datasheet, Future Technology Devices International Ltd., 2005. (S. 61)
- [68] *ADUM1400 Quad-Channel Digital Isolator (4/0 Channel Directionality)*. Datasheet, Analog Devices, June 2007. (S. 61)
- [69] *ADUM1201 Dual-Channel Digital Isolator (1/1 Channel Directionality)*. Datasheet, Analog Devices, November 2007. (S. 61, 126)

- [70] *TUSB2036: 2/3-Port Hub for the USB With Optional Serial EEPROM Interface*. Datasheet, Texas Instruments, September 2006. (S. 63)
- [71] Kobrinskij, N. E., B. A. Trakhtenbrot und S. Gerber: *Einführung in die Theorie endlicher Automaten*. Akademie-Verlag, 1967. (S. 65)
- [72] Fiske, Stuart and William J. Dally: *Thread prioritization: A thread scheduling mechanism for multiple-context parallel processors*. Future Generation Computer Systems, 11:503–518, October 1995. (S. 70)
- [73] Temurtas, Fevzullah, Cihat Tasaltin, Hasan Temurtas, Nejat Yumusak, and Zafer Ozturk: *Fuzzy Logic and Neural Network Applications on the Gas Sensor Data: Concentration Estimation*, volume 2869, chapter Fuzzy Log, pages 179–186. 2003, ISBN 978-3-540-20409-1. (S. 71)
- [74] Cabannes, H. (editor): *Padé Approximants Method and Its Applications to Mechanics*, volume 47 of *Lecture Notes in Physics*, Berlin Springer Verlag, 1976. (S. 71)
- [75] Krasnopolsky, V. M., V. I. Kukulin, and J. Horáček: *Padé approximant technique for processing scattering data i. theory, models and parametrization of the scattering data*. Czechoslovak Journal of Physics, 39(6):593–613, June 1989. (S. 71)
- [76] Stevens, Richard E., James L. Kinsey, and Bruce R. Johnson: *Rational approximants as analytic polyatomic potential surfaces*. Journal of Physical Chemistry, 96(19):7619–7624, 1992. (S. 72)
- [77] *NIST - SEMATECH e-handbook of statistical methods*. online, 2009. <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>. (S. 72)
- [78] Press, William H., Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, and Brian P. Flannery: *Numerical Recipes in C*. Press Syndicate of the University of Cambridge, The Pitt Building, Trumpington Street, Cambridge, second edition, 1992, ISBN 0 521 43105 5. (S. 72, 74)
- [79] Golder, A., K. Miu, C. Nwankpa, and S. Carullo: *Remote hardware power system loading studies over the world wide web*. 2005. (S. 76)
- [80] Boenigk, C.: *PostgreSQL Grundlagen-Praxis-Anwendungsentwicklung mit PHP*. Dpunkt-Verlag, 2003. (S. 77, 207)
- [81] Ryu, Dong Y. and Michael L. Free: *The importance of temperature and viscosity effects for surfactant adsorption measurements made using the electrochemical quartz crystal microbalance*. Journal of Colloid and Interface Science, 264(2):402–406, 2003. (S. 79)

- [82] Roto, Roto and Gilles Villemure: *Mass transport in thin films of $[Fe(CN)_6]_4^-$ exchanged Ni-Al layered double hydroxide monitored with an electrochemical quartz crystal microbalance*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 588(1):140–146, 2006. (S. 79)
- [83] Koh, Wonyong, W. Kutner, and M. Thomas Jones: *An improved holder for the electrochemical quartz crystal microbalance and its cyclic voltammetry characteristics*. Electroanalysis, 5(3):209–214, 1993. (S. 79)
- [84] Ratieuville, Yann, Philippe Viers, Jean Alexandre, and Gerard Durand: *A new electrochemical cell adapted to quartz crystal microbalance measurements*. Electrochemistry Communications, 2(12):839–844, December 2000. (S. 79)
- [85] *Rauschen*. Fachartikel, HAMEG Instruments GmbH, October 2005. (S. 81)
- [86] Mecea, V. M., J. O. Carlsson, and R. V. Bucur: *Extensions of the quartz-crystal-microbalance technique*. Sensors and Actuators A: Physical, 53(1-3):371–378, 1996. Proceedings of The 8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators. (S. 83)
- [87] Lin, Zuxuan and Michael D. Ward: *The role of longitudinal waves in quartz crystal microbalance applications in liquids*. Analytical Chemistry, 67(4):685–693, 1995. (S. 83, 84, 87)
- [88] Lucklum, Ralf, Stefan Schranz, Carsten Behling, Frank Eichelbaum, and Peter Hauptmann: *Analysis of compressional-wave influence on thickness-shear-mode resonators in liquids*. Sensors and Actuators A: Physical, 60(1-3):40–48, May 1997. (S. 84)
- [89] Martin, B. A. and H. E. Hager: *Flow profile above a quartz crystal vibrating in liquid*. Journal of Applied Physics, 65(7):2627–2629, 1989. (S. 84, 87)
- [90] Schneider, Thomas W. and Stephen J. Martin: *Influence of compressional wave generation on thickness-shear mode resonator response in a fluid*. Analytical Chemistry, 67(18):3324–3335, 1995. (S. 85, 87)
- [91] Bund, Andreas and G. Schwitzgebel: *Signal oscillations of a piezoelectric quartz crystal caused by compressional waves*. Analytica Chimica Acta, 364:189–194, 1998. (S. 87)
- [92] Tietze, Ulrich und Christoph Schenk: *Halbleiter-Schaltungstechnik*. Springer, 11. Auflage, 1999, ISBN 3-540-64192-0. (S. 89)

- [93] Dölling, R.: *Hans Wenking, born August 18th, 1923 A problem-solver for electrochemists*. Materials and Corrosion, 49(8):535–538, 1998. (S. 93)
- [94] AD8512: *Precision, Very Low Noise, Low Input Bias Current, Wide Bandwidth JFET Operational Amplifier*. Datasheet, Analog Devices, October 2007. (S. 97)
- [95] Rich, Alan: *Shielding and guarding*. Application note, Analog Devices, 1983. (S. 98, 99)
- [96] ATmega644: *AVR 8-Bit RISC*. Datasheet, Atmel Corporation, preliminary, August 2007. (S. 99)
- [97] AD5063: *2.7V-5.5V, Full Accurate 16-Bit Vout nanoDAC Converter, Unbuffered, in a MSOP*. Datasheet, Analog Devices, March 2006. (S. 99)
- [98] AD974: *4-Channel, 16-Bit, 200 kSPS Data Acquisition System*. Datasheet, Analog Devices, May 1999. (S. 99)
- [99] OPA454: *High Voltage (100V), High-Current (50mA) Operational Amplifier*. Datasheet, Texas Instruments, May 2008. (S. 100)
- [100] Hauffe, G.: *Zur Theorie der Boucherot-Schaltung*. Electrical Engineering (Archiv für Elektrotechnik), 32(6):398–400, 1938. (S. 106)
- [101] Arvia, A. J., J. C. Bazan, and J. S. W. Carrozza: *The diffusion of ferro- and ferricyanide ions in aqueous potassium chloride solutions and in solutions containing carboxy-methylcellulose sodium salt*. Electrochimica Acta, 13(1):81–90, January 1968. (S. 113, 118)
- [102] Konopka, S. J. and Bruce McDuffie: *Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry*. Analytical Chemistry, 42(14):1741–1746, 1970. (S. 113, 118)
- [103] Pharr, C. M. and P. R. Griffiths: *Infrared spectroelectrochemical analysis of adsorbed hexacyanoferrate species formed during potential cycling in the ferrocyanide/ferricyanide redox couple*. Analytical Chemistry, 69(22):4673–4679, 1997. (S. 114)
- [104] Randles, John E. B.: *A cathode ray polarograph. Part II.—The current-voltage curves*. Transactions of the Faraday Society, 44:327–338, 1948. (S. 116)
- [105] Bard, Allen J. und Larry R. Faulkner: *Electrochemical Methods*. John Wiley and Sons, zweite Auflage, 2001, ISBN 0-471-04372-9. (S. 116)

- [106] Levich, V. G.: *Theory of macroscopic kinetics of hetero-geneous and homogeneous-heterogeneous processes*. Annual Review of Physical Chemistry, 18(1):153–176, 1967. (S. 118)
- [107] Heitz, E. and G. Kreysa: *Principles of electrochemical engineering*. 1986. (S. 118)
- [108] Stock, Christoph: *Galvanische Abscheidungen von korrosionsbeständigen, lötbaren Edelmetallbeschichtungen*. Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2008. (S. 118)
- [109] Schedlbauer, Tanja: *Bestimmung und Charakterisierung eines Chrom-Elektrolyten zur Abscheidung nanoporöser Schichten*. Bachelorarbeit, Universität Regensburg, 2008. (S. 118)
- [110] Schweiger, Hans-Georg, Michael Multerer, and Heiner Jakob Gores: *Fast multichannel precision thermometer*. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 56(5):2002–2009, October 2007. (S. 121, 122, 124, 125)
- [111] Schweiger, Hans-Georg, Michael Multerer, and Heiner Jakob Gores: *Fast precision thermometer with one or more channels comprises one or more calibrated thermistors in a potentiometer circuit, whose output is digitized and subjected to processing using a steinhart-hart equation*. Patent, July 2005. (S. 121)
- [112] Schweiger, Hans-Georg, Michael Multerer, and Heiner Jakob Gores: *Apparatus for the determination of phase transitions, for the rapid measurement of the temperature dependence of conductivities and for the control of chemical processes*. Utility model, December 2004. (S. 121)
- [113] Schweiger, Hans-Georg: *Entwicklung und Erprobung neuer Messgeräte und Methoden für die rationelle Optimierung von neuen Elektrolyten für Lithium - Ionen-Batterien*. Dissertation, Universität Regensburg, 2004. (S. 121, 137)
- [114] Monkman, G.: *Temperature measurement taken to extremes*. Sensor Review, 21(3):177–181, 2001. (S. 122)
- [115] Sydenham, P. H. and G. C. Collins: *Thermistor controller with microkelvin stability (for strainmeter testbase temperature control)*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 8(4):311–315, 1975. (S. 122)
- [116] Schaumburg, H.: *Sensoren*. BG Teubner, 1992. (S. 122)

- [117] Nicholas, J. V. and D. R. White: *Traceable Temperatures: An Introduction to Temperature Measurement and Calibration*. Wiley, 2nd edition, 2001, ISBN 0471492914. (S. 122)
- [118] Unni, P. K. Madhavan, M. K. Gunasekaran, and A. Kumar: $\pm 30 \mu K$ temperature controller from 25 to 103 °C: Study and analysis. Review of Scientific Instruments, 74(1):231–242, 2003. (S. 122)
- [119] Ibrahim, Dogan: *Microcontroller Based Temperature Monitoring and Control*. Newnes, 2002. (S. 123)
- [120] *ADR445: Ultralow noise, LDO XFET voltage reference with current sink and source*. Datasheet, Analog Devices, March 2008. (S. 124)
- [121] Karki, J.: *Analysis of the Sallen-Key architecture*. Texas Instruments, 1999. (S. 124)
- [122] *WIMA MKS-02: Metallized polyester (PET) capacitors in PCM 2.5 mm*. Datasheet, WIMA elektronische Bauelemente, November 2008. (S. 124)
- [123] *AD8629: Zero drift, single-supply, rail-to-rail, input/output operational amplifier*. Datasheet, Analog Devices, June 2008. (S. 125)
- [124] *ADS1234: 24-bit, ultra low-noise analog-to-digital converter*. Datasheet, Texas Instruments, February 2008. (S. 126)
- [125] *ADS1241: 24-bit analog-to-digital converter*. Datasheet, Texas Instruments, January 2006. (S. 126)
- [126] *LPC2103: Single-chip 16-bit / 32-bit microcontrollers; 32 kB flash with ISP / IAP, fast ports and 10-bit ADC*. Datasheet, NXP Semiconductors, October 2008. (S. 126)
- [127] Steinhart, John S. and Stanley R. Hart: *Calibration curves for thermistors*. Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts, 15(4):497–503, 1968. (S. 127)
- [128] Hans, V.: *High accuracy measuring method of absolute temperatures using thermistors*. Proceedings of the IEEE International Symposium on Industrial Electronics, 1:29–30, May 1992. (S. 130)
- [129] *BetaCurve interchangeable thermistor series I*. Datasheet, BetaTHERM, 2002. www.betatherm.com/datasheets/pdfs/PC202.pdf. (S. 130)
- [130] Barthel, J.: *Electrolytes in non-aqueous solvents*. Pure and Applied Chemistry, 51:2093–2124, 1979. (S. 131)

- [131] McGlashan, M. L.: *The international temperature scale of 1990 (ITS-90)*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 22(7):653–663, 1990. (S. 131)
- [132] Quinn, T. J.: *The international temperature scale of 1990 (ITS-90)*. Physica Scripta, 41(5):730–732, 1990. (S. 131)
- [133] Cardano, G.: *Ars Magna sive de regulis algebraicis liber unus*. J. Petreius, Norimbergæ, 1545:221–302, 1545. (S. 131)
- [134] Ilić, Damir, Josip Butorac, and Luka Ferković: *Temperature measurements by means of NTC resistors and a two-parameter approximation curve*. Measurement, 41(3):294–299, 2008. (S. 133)
- [135] Wudy, Franz, Dominik Moosbauer, Georg Schmeer, Christoph Stock, and Heiner Jakob Gores: *Miniaturized, precise NTC-based thermometer, setup, and comparison of fit-functions*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009. prepared. (S. 133)
- [136] Lee, H. Howard and J. C. Warner: *The systems (i) diphenyl—diphenylamine, (ii) diphenyl—benzophenone and (iii) benzophenone—diphenylamine*. Journal of the American Chemical Society, 55(1):209–214, 1933. (S. 138, 139)
- [137] Chirico, R. D., S. E. Knipmeyer, and W. V. Steele: *Heat capacities, enthalpy increments, and derived thermodynamic functions for benzophenone between the temperatures 5K and 440K*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 34(11):1885–1895, 2002. (S. 138)
- [138] Stewart, R., R. Granger, R. Moodie, and L. Muensterer: *The protonation of the carbonyl group. III diaryl ketones*. Canadian Journal of Chemistry, 41:1065, 1963. (S. 138)
- [139] Gallus, J., Q. Lin, A. Zumbuhl, S. D. Friess, R. Hartmann, and E. C. Meister: *Binary solid-liquid phase diagrams of selected organic compounds. a complete listing of 15 binary phase diagrams*. Journal of Chemical Education, 78(7):961–964, 2001. (S. 138)
- [140] Degève, L., S. M. Calife, and W. A. Bueno: *Application d’une méthode de calcul des diagrammes de phase*. Thermochemica Acta, 23(2):386–389, 1978. (S. 139)
- [141] Kologo, S., M. Eyraud, L. Bonou, F. Vacandio, and Y. Massiani: *Voltametry and EQCM study of copper oxidation in acidic solution in presence of chloride ions*. Electrochimica Acta, 52(9):3105–3113, February 2007. (S. 143, 148, 149)

- [142] Vatankhah, G., J. Lessard, G. Jerkiewicz, A. Zolfaghari, and B. E. Conway: *Dependence of the reliability of electrochemical quartz-crystal nanobalance mass responses on the calibration constant, C_f : analysis of three procedures for its determination*. *Electrochimica Acta*, 48(11):1613–1622, May 2003. (S. 143)
- [143] Bund, Andreas and G. Schwitzgebel: *Investigations on metal depositions and dissolutions with an improved EQCMB based on quartz crystal impedance measurements*. *Electrochimica Acta*, 45(22-23):3703–3710, July 2000. (S. 144)
- [144] Dehnke, Volker: *Betrachtungen zum simultanen Einsatz von Quarzmikrowaage und in-situ Rasterkraftmikroskop bei der elektrochemischen Metallabscheidung und Auflösung*. Dissertation, Technische Universität Clausthal, 2004. (S. 146)
- [145] Gileadi, E. and V. Tsionsky: *Studies of electroplating using an EQCM. I. Copper and silver on gold*. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(2):567–574, 2000. (S. 146)
- [146] Soares, David M., Sabine Wasle, Konrad G. Weil, and Karl Doblhofer: *Copper ion reduction catalyzed by chloride ions*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 532(1-2):353–358, September 2002. (S. 147, 148, 153)
- [147] Giménez-Romero, D., C. Gabrielli, J. J. García-Jareño, H. Perrot, and F. Vicente: *Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper electrochemical reaction in acid medium containing chlorides*. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(5):J32–J39, 2006. (S. 147)
- [148] Nila, Carmen and Ignacio Gonzalez: *Thermodynamics of $\text{Cu}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ based on predominance-existence diagrams and Pourbaix-type diagrams*. *Hydrometallurgy*, 42(1):63–82, August 1996. (S. 147)
- [149] Leger, C., F. Argoul, and Martin Z. Bazant: *Front dynamics during diffusion-limited corrosion of ramified electrodeposits*. *Journal of Physical Chemistry B*, 103:5841–5851, 1999. (S. 147)
- [150] Barthel, J. and R. Neueder: *Chemical Thermodynamics*, pages 767–786. Academic Press, New York, 2001, ISBN 9780122274107. (S. 148)
- [151] Puttlitz, Karl and George Galyon: *Impact of the RoHS directive on high-performance electronic systems*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18(1):347–365, March 2007. (S. 157)

- [152] Youda, Rinju, Hiroshi Nishihara, and Kunitsugu Aramaki: *SERS and impedance study of the equilibrium between complex formation and adsorption of benzotriazole and 4-hydroxybenzotriazole on a copper electrode in sulphate solutions*. *Electrochimica Acta*, 35(6):1011–1017, June 1990. (S. 157)
- [153] Al Kharafi, F., A. Abdullah, and B. Ateya: *A quartz crystal microbalance study of the kinetics of interaction of benzotriazole with copper*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37(10):1177–1182, October 2007. (S. 157)
- [154] Mansikkamaki, K., P. Ahonen, G. Fabricius, L. Murtomaki, and K. Kontturi: *Inhibitive effect of benzotriazole on copper surfaces studied by SECM*. *Journal of The Electrochemical Society Journal of The Electrochemical Society J. Electrochem. Soc.*, 152(1):B12–B16, January 2005. (S. 157)
- [155] Khaled, K. F.: *The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions*. *Electrochimica Acta*, 48(17):2493–2503, 2003. (S. 158)
- [156] Telegdi, J., A. Shaban, and E. Kalman: *EQCM study of copper and iron corrosion inhibition in presence of organic inhibitors and biocides*. *Electrochimica Acta*, 45(22-23):3639–3647, July 2000. (S. 158)
- [157] Dermaj, A., N. Hajjaji, S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, and V. Vivier: *Electrochemical and spectroscopic evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivative*. *Electrochimica Acta*, 52(14):4654–4662, April 2007. (S. 158)
- [158] Ismail, Khaled M.: *Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions*. *Electrochimica Acta*, 52(28):7811–7819, November 2007. (S. 158)
- [159] Abelev, Esta, David Starosvetsky, and Yair Ein-Eli: *Potassium sorbate - a new aqueous copper corrosion inhibitor: Electrochemical and spectroscopic studies*. *Electrochimica Acta*, 52(5):1975–1982, January 2007. (S. 158)
- [160] Metikos-Hukovic, Mirjana, Ranko Babic, Zeljka Petrovic, and Damir Posavec: *Copper protection by a self-assembled monolayer of alkanethiol*. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2):C138–C143, 2007. (S. 158)
- [161] Jennings, G. Kane, J. C. Munro, T. H. Yong, and Paul E. Laibinis: *Effect of chain length on the protection of copper by n-alkanethiols*. *Langmuir*, 14(21):6130–6139, 1998. (S. 158)

- [162] Hong, Y., D. Roy, and S. V. Babu: *Ammonium dodecyl sulfate as a potential corrosion inhibitor surfactant for electrochemical mechanical planarization of copper*. Electrochemical and Solid-State Letters, 8(11):G297–G300, 2005. (S. 158)
- [163] Ma, Houyi, Shenhao Chen, Bingsheng Yin, Shiyong Zhao, and Xiangqian Liu: *Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of copper by surfactants in the acidic solutions*. Corrosion Science, 45(5):867–882, May 2003. (S. 158)
- [164] Plesu, Nicoleta, Gheorghe Ilia, Aurelia Pascariu, and Gabriela Vlase: *Preparation, degradation of polyaniline doped with organic phosphorus acids and corrosion essays of polyaniline-acrylic blends*. Synthetic Metals, 156(2-4):230–238, February 2006. (S. 158, 162)
- [165] Lu, Wei Kang, Ronald L. Eisenbaumer, and Bernhard Wessling: *Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline*. Synthetic Metals, 71(1-3):2163–2166, April 1995. (S. 158)
- [166] Tan, C. K. and D. J. Blackwood: *Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings*. Corrosion Science, 45(3):545–557, March 2003. (S. 158)
- [167] Pawar, Pritee, A. B. Gaikwad, and P. P. Patil: *Corrosion protection aspects of electrochemically synthesized poly(o-anisidine-co-o-toluidine) coatings on copper*. Electrochimica Acta, 52(19):5958–5967, May 2007. (S. 158)
- [168] Su, Wencheng and Jude O. Iroh: *Electrodeposition mechanism, adhesion and corrosion performance of polypyrrole and poly(n-methylpyrrole) coatings on steel substrates*. Synthetic Metals, 114(3):225–234, September 2000. (S. 158)
- [169] Chiang, C. K., C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid: *Electrical conductivity in doped polyacetylene*. Phys. Rev. Lett., 39(17):1098–1101, October 1977. (S. 159)
- [170] Skotheim, T. A. and J. R. Reynolds: *Handbook of Conducting Polymers*. CRC, 2007. (S. 159)
- [171] Eisazadeh, H., K. J. Gilmore, A. J. Hodgson, G. Spinks, and G. G. Wallace: *Electrochemical production of conducting polymer colloids*. Colloids

- and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 103(3):281–288, October 1995. (S. 159, 162, 164, 165)
- [172] Chiang, Jin Chih and Alan G. MacDiarmid: *Polyaniline: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime*. Synthetic Metals, 13(1-3):193 – 205, 1986. Proceedings of the Workshop Synthetic Metals III. (S. 159)
- [173] Ayad, M. M., A. H. Gemaey, N. Salahuddin, and M. A. Shenashin: *The kinetics and spectral studies of the in situ polyaniline film formation*. Journal of Colloid and Interface Science, 263(1):196–201, July 2003. (S. 162)
- [174] Ayad, M. M., N. Salahuddin, and M. A. Shenashin: *Optimum reaction conditions for in situ polyaniline films*. Synthetic Metals, 132(2):185–190, January 2003. (S. 162)
- [175] Ayad, M. M., N. Salahuddin, and M. A. Shenashin: *The optimum HCl concentration for the in situ polyaniline film formation*. Synthetic Metals, 142(1-3):101–106, April 2004. (S. 162)
- [176] Aoki, Koichi, Fumihiko Kawaguchi, Toyohiko Nishiumi, and Jingyuan Chen: *Electrically conducting suspensions formed by polyaniline*. Electrochimica Acta, 53(11):3798–3802, April 2008. (S. 162)
- [177] Campos, T. L. A., D. F. Kersting, and C. A. Ferreira: *Chemical synthesis of polyaniline using sulphanilic acid as dopant agent into the reactional medium*. Surface and Coatings Technology, 122(1):3–5, December 1999. (S. 162)
- [178] Tahir, Zarini Muhammad, Evangelyn C. Alocilja, and Daniel L. Grooms: *Polyaniline synthesis and its biosensor application*. Biosensors and Bioelectronics, 20(8):1690–1695, February 2005. (S. 162)
- [179] Amado, F. D. R., M. A. S. Rodrigues, F. D. P. Morisso, A. M. Bernardes, J. Z. Ferreira, and C. A. Ferreira: *High-impact polystyrene/polyaniline membranes for acid solution treatment by electrodialysis: Preparation, evaluation, and chemical calculation*. Journal of Colloid and Interface Science, 320(1):52–61, April 2008. (S. 162)
- [180] Laska, Jadwiga and Joanna Widlarz: *Spectroscopic and structural characterization of low molecular weight fractions of polyaniline*. Polymer, 46(5):1485–1495, February 2005. (S. 162)
- [181] Lippe, Jürgen and Rudolf Holze: *In situ spectroelectrochemical investi-*

- gation of the solvent effect on polyaniline and polypyrrole.* Molecular Crystals and Liquid Crystals,, 208:99–108, 1991. (S. 162)
- [182] Stejskal, Jaroslav, Irina Sapurina, Jan Prokes, and Josef Zemek: *In-situ polymerized polyaniline films.* Synthetic Metals, 105(3):195–202, September 1999. (S. 162)
- [183] Chen, Wei Chih, Ten Chin Wen, Chi Chang Hu, and A. Gopalan: *Identification of inductive behavior for polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy.* Electrochimica Acta, 47(8):1305–1315, February 2002. (S. 162)
- [184] Yang, Xiaohui, Qingji Xie, and Shouzhuo Yao: *A comparative study on polyaniline degradation by an electrochemical quartz crystal impedance system: electrode and solution effects.* Synthetic Metals, 143(1):119–128, May 2004. (S. 162)
- [185] Feast, W. J., J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, and E. W. Meijer: *Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers.* Polymer, 37(22):5017–5047, 1996. (S. 164)
- [186] Kobayashi, Tetsuhiko, Hiroshi Yoneyama, and Hideo Tamura: *Electrochemical reactions concerned with electrochromism of polyaniline film-coated electrodes.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 177(1-2):281–291, October 1984. (S. 164)
- [187] Sazou, Dimitra and Christos Georgolios: *Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 429(1-2):81–93, May 1997. (S. 164)
- [188] Genies, E. M., M. Lapkowski, and J. F. Penneau: *Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 249(1-2):97–107, July 1988. (S. 165)
- [189] Mu, Shaolin and Jinqing Kan: *Evidence for the autocatalytic polymerization of aniline.* Electrochimica Acta, 41(10):1593 – 1599, 1996. (S. 165)
- [190] Muñoz, Emma, M. Aránzazu Heras, Álvaro Colina, Virginia Ruiz, and Jesús López-Palacios: *Electropolymerization of aniline on polyaniline-modified electrodes under hydrodynamic conditions.* Electrochimica Acta, 52(14):4778–4783, April 2007. (S. 165)
- [191] Wanninger-Weiß, C.: *Ladungstransfer in DNA mit Indol, Ethidium und*

- Pyren als Fluoreszenzsonden: Synthese, Spektroskopie und Primerverlängerung.* Dissertation, Universität Regensburg, 2008. (S. 172)
- [192] Hammer, Hartmut: *Überführungsmessungen an Me_4NClO_4 und Einzelionenbeweglichkeiten in Acetonitril im Temperaturbereich minus fünfunddreißig Grad Celsius bis fünfundzwanzig Grad Celsius.* PhD thesis, Universität Saarbrücken, 1975. (S. 178)
- [193] Colpitts, E. H.: *Oscillation generator*, 1927. US Patent 1,624,537. (S. 203)
- [194] Dunham, Glen C., Nicholas H. Benson, Danuta Petelenz, and Jiri Janata: *Dual quartz crystal microbalance.* Analytical Chemistry, 67(2):267–272, 1995. (S. 203)
- [195] Tamasevicius, A., G. Mykolaitis, S. Bumeliene, A. Baziliauskas, R. Krivickas, and E. Lindberg: *Chaotic colpitts oscillator for the ultrahigh frequency range.* Nonlinear Dynamics, 44(1):159–165, June 2006. (S. 203)
- [196] Arnau, A., T. Sogorb, and Y. Jimenez: *Circuit for continuous motional series resonant frequency and motional resistance monitoring of quartz crystal resonators by parallel capacitance compensation.* Review of Scientific Instruments, 73(7):2724–2737, 2002. (S. 205)
- [197] Kofler, M.: *MySQL: Einführung, Programmierung, Referenz.* Pearson Education Deutschland, 2003. (S. 207)
- [198] Jaeger, T. und Metzger, A.: *Open-source-Software.* Verlag C. H. Beck, München, 2006. (S. 207)
- [199] Kent, William: *A simple guide to five normal forms in relational database theory.* Communications of the ACM, 26(2):120–125, 1983. (S. 208)
- [200] Gottlieb, Hugo E., Vadim Kotlyar, and Abraham Nudelman: *NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities.* Journal of Organic Chemistry, 62:7512–7515, 1997. (S. 219, 221)
- [201] Yanagisawa, M., K. Hayamizu, and O. Yamamoto: *^1H NMR parameters of chlorinated biphenyls.* Magnetic Resonance in Chemistry, 25(2), 1987. (S. 220)
- [202] Yamamoto, O., K. Someno, N. Wasada, J. Hiraishi, K. Hayamizu, K. Tanabe, T. TAamura, and M. Yanagisawa: *An integrated spectral data base system including IR, MS, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ESR and Raman spectra.* Analytical Sciences, 4(3):233–239, 1988. (S. 220, 221, 222)

A Anhang - weitere

Oszillatorschaltungen

Frühe Versuche zum Aufbau einer eigenen Quarzmikrowaage beinhalteten auch Experimente mit Oszillatorschaltungen. Neben dem schon vorgestellten Pierce-Oszillator werden Schaltungen zum Pierce-verwandten Colpitts-Oszillator [193] und einem emittergekoppelten Spezialoszillator nach Rösler [39] getestet.

A.1 Colpitts-Oszillator nach Dunham

Abbildung A.1 zeigt den Aufbau, welchen sich Edwin Colpitts bereits 1927 durch ein Patent [193] sichern lies, zum damaligen Zeitpunkt natürlich in Röhrentechnik. Vorteile gegenüber der Technik nach Pierce ist, dass eine Elektrode des Quarzes auf Masse zu liegen kommt, was die Verbindung mit der Elektrochemie erst ermöglicht.

Dunham et. al. verwenden diesen Oszillatortyp für den Aufbau ihrer Dual-Quarzmikrowaage [194]. Der Transistor T1 bildet mit dem Quarz Q1 und den Kondensatoren C1 und C2 den eigentlichen Oszillator. Die Basis des Transistors wird mit dem Widerstand R1 vorgespannt, R2 und R3 stellen den Arbeitspunkt ein. Über den Emitter wird das Signal als Wechselspannungssignal durch C4 ausgekoppelt und mit T2 in Emitterbeschaltung stark verstärkt. Die Diode des Optokopplers OK1 wird damit im Gleichtakt zum Arbeiten gebracht, so dass die sekundäre Beschaltung des Optokopplers dazu benutzt werden kann, das digitalisierte Signal abzugreifen. Als Transistor (T2) findet der Typ 2N3904 Einsatz, ein beliebter Typ, besonders geeignet für den Einsatz in Hochfrequenzanwendungen [195].

Enttäuschenderweise und trotz sorgfältiger Dimensionierung nach [194] gelang es dem Autor nicht, diesen Oszillatortypen selbst mit unbeladenen Sensorquarzen zum Arbeiten zu bringen.

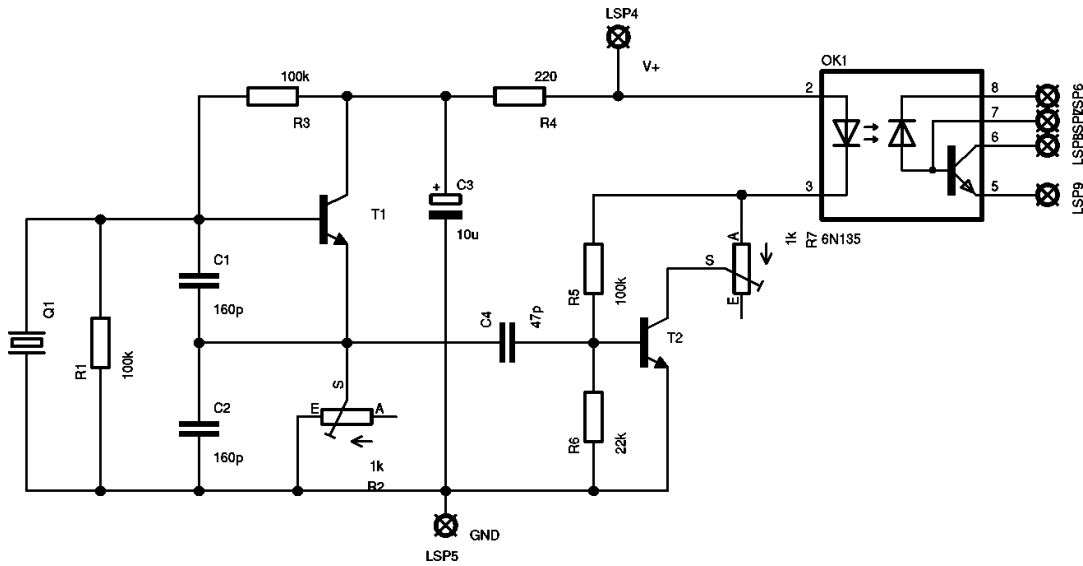


Abbildung A.1: Oszillator nach Colpitts.

A.2 Oszillator nach Rösler

Daraufhin wurde ein weiterer Oszillatoraufbau getestet. Der emittergekoppelte Oszillator nach Rösler [39], in Abbildung A.2 dargestellt. Der Quarz befindet sich dabei im Emitterring des Spezialtransistors IC1, hohe Impedanzwerte des Quarzes bewirken einen niedrigen Stromfluss durch den Transistor. Da dadurch die Spannung am Emitter gegenüber der Basis ansteigt, kommt es zu einem Gegenkoppeleffekt. Bei dem niedrigsten Impedanzwert, an der Serienresonanz, tritt der gegenteilige Effekt in Erscheinung, eine besonders große Verstärkung ist zu beobachten. Das Signal wird am Kollektor 180° phasenverschoben ausgekoppelt, über einen Puffer in IC1 impedanzgewandelt und über den Hochpass aus C4 und R2 auf die Basis zurückgeführt. Der Hochpass kompensiert dabei teilweise [39] die Phasendrehung der Schaltung als Summe von parasitären Phasenverschiebungen der Gesamtschaltung und vor allem die 180° des Transistors. Durch die nur teilweise Kompensation wird ein Arbeitspunkt im kapazitiven Bereich in der Nähe des Impedanzminimums eingestellt [39], um die Oszillationsbedingung zu erfüllen. D1 und D2 begrenzen dabei die maximale Signalamplitude auf maximal 0,7 Volt, ein Parallelschwingkreis aus L1 und C3, gedämpft durch R4, wirkt als Filter und begrenzt dabei die maximal auftretenden Frequenzen der Gesamtschaltung. Durch die Verwendung des Spezialtransistors OPA860 wird gegenüber normaler Transistoren eine frequenzunabhängige Verstärkung der Oszillation erreicht.

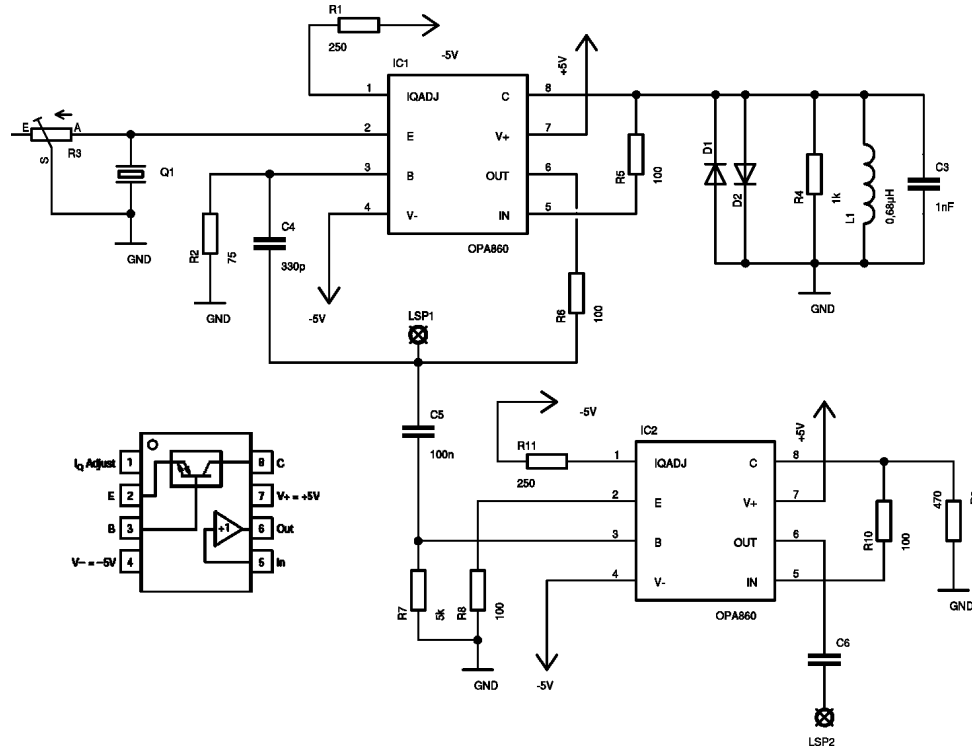


Abbildung A.2: Oszillator nach Rösler.

Prinzipiell arbeitet diese Schaltung im ungedämpften Zustand zufriedenstellend. Leider konnten vom Autor trotz sorgfältigen Abgleiches auch mit diesem Typen des Oszillators keine zuverlässigen Ergebnisse erzielt werden, sobald die Beladung des Quarzes durch Zugabe von Flüssigkeit erhöht wurde¹.

Die Versuche mit Oszillatorschaltungen im Eigenbau wurden daher, nicht zuletzt wegen der prinzipbedingten Nachteile, zu Gunsten der schnellen Impedanzspektrometrie eingestellt.

A.3 Oszillator der Firma Maxtek

Die RQCM der Firma Maxtek ist ein kommerzielles Gerät, dessen Messmethode von Arnau [196] beschrieben wird. Ein Phase Lock Oscillator (PLL) rastet

¹Zum gleichen Ergebnis kommen die Mitarbeiter um F. Gehring an der Universität Tübingen. Ihre Versuche, diesen Typ von Oszillator in Blutgasanalysensystemen einzusetzen, scheitern bei zunehmender Beladung des Quarzsensors mit Vollblut. Die Gruppe hat sich daher entschieden, zukünftig auf das hier vorgestellte System der Impedanzanalyse auszuweichen.

an der Stelle der reellen Impedanz ein, also an der Stelle, an der der Phasenwinkel zwischen Strom und Spannung Null wird. Die Messung des Phasenwinkels erfolgt über einen Phasendetektor, dessen Antwort am Ausgang über die Zeit gemittelt wird und einen spannungsgesteuerten Oszillator (VCO) ansteuert, welcher wiederum den Quarz treibt.

Damit die PLL zuverlässig einrasten kann, ist eine akribische Kompensation der Gesamtkapazität notwendig, der Quarz zeigt folglich reelle Impedanz. Der Vorgang der Kapazitätskompensation ist bereits in der Dissertationsschrift von Multerer [14] genauer beschrieben. Vor allem für Quarze mit 0,55 Zoll Durchmesser ist diese Kompensation nur sehr schwierig durchzuführen. Es kommt öfters zur Oszillation an parasitären Moden oder zu einem Verlust des Einrastens der PLL. Ein Einsatz der Messmethode dieses Gerätes ist für elektrochemische Messungen unter reellen Bedingungen nicht möglich.

B Anhang - PostgreSQL-Datenbank

Eine Datenbank ist eine integrierte
Ansammlung von Daten, die allen
Benutzern eines
Anwendungsbereiches als gesamte
Basis aller Informationen dient.

*(Gunter Schlageter -
Fernuniversität Hagen)*

Zum Hinterlegen der Messdaten der QCM in einer Datenbank wurde auf das Datenbanksystem PostgreSQL [80] gesetzt. Im Vergleich zum Datenbanksystem MySQL [197] bietet PostgreSQL eine freiere Lizenzgestaltung¹, da es der BSD-Lizenz unterliegt und nicht der GP-Lizenz [198]. Damit ist sichergestellt, dass es nicht zu lizenzrechtlichen Problemen kommt, sobald die Betriebssoftware veräußert wird.

Eine relationale Datenbank ist eine Ansammlung von Tabellen. Jede dieser Tabellen kann dabei eine Vielzahl von Zeilen enthalten, die sogenannten Datensätze. Datensätze können dabei aus einer Vielzahl von Spalten bestehen, die Felder genannt werden. Jedes Feld repräsentiert wiederum einen bestimmten Datentypen. Zur Verfügung stehen z.B. Strings (*CHAR*, *VARCHAR*, *TEXT*), Zahlen (*INTEGER*, *REAL*, *DOUBLE*) oder das Datum (*DATE*, *TIME*). Dem Datentyp können auch spezielle Funktionen zugeordnet werden, wie Feldfunktionen, so z.B. ein Schlüssel (*KEY*) oder Primärschlüssel (*PRIMARY KEY*), über den ein Datensatz eindeutig identifizierbar ist, der daher nur einmal insgesamt vorkommen darf (*UNIQUE*). Typischerweise werden für Schlüssel fortlaufende Zahlen verwendet. Über eine Indizierung (*INDEX*) gelingt es dem Datenbanksystem, den schlüsselbasierten Zugriff auf die Datensätze erheblich zu beschleunigen. Primärschlüssel werden dabei immer indiziert, normale Schlüssel meistens.

¹<http://wwwmaster.postgresql.org/about/licence>: Permission to use, copy, modify, and distribute this software and its documentation for any purpose, without fee, and without a written agreement is hereby granted, ...

Um auf die Datenbank mit ihren Tabellen zugreifen zu können, müssen zuerst *Grants* (Berechtigungen) zur Definition von Gruppen- und Loginrollen vergeben werden. Das Listing B.1 fasst diese zusammen. Es werden dabei die Gruppen *qcm_g_admin* und *qcm_g_rw* angelegt und mit Rechten versehen. Die Loginrollen sind unter den Direktiven *qcm_li_rw* und *qcm_li_adm* beschrieben und mit Passwörtern (hier nicht dargestellt) versehen. Die Gruppen- und Loginrollen werden anschließend zusammengeführt.

Listing B.1: Rollen: Gruppen- und Loginberechtigungen.

```
CREATE ROLE qcm_g_admin
  NOSUPERUSER INHERIT NOCREATEDB NOCREATEROLE;
CREATE ROLE qcm_g_rw
  NOSUPERUSER INHERIT NOCREATEDB NOCREATEROLE;
CREATE ROLE qcm_li_adm LOGIN
  ENCRYPTED PASSWORD '*****',
  NOSUPERUSER INHERIT NOCREATEDB NOCREATEROLE;
CREATE ROLE qcm_li_rw LOGIN
  ENCRYPTED PASSWORD '*****',
  NOSUPERUSER INHERIT NOCREATEDB NOCREATEROLE;
GRANT qcm_g_rw TO qcm_li_rw;
GRANT qcm_g_admin TO qcm_li_adm;
```

Um die Daten zuverlässig speichern zu können, werden drei Tabellen angelegt, welche in ihrer Gesamtheit mindestens die ersten drei Normalformen [199] erfüllen. Die erste Tabelle, siehe Listing B.2, beinhaltet die Möglichkeit, eine Fülle von Informationen zu einer Messung zu hinterlegen, nämlich:

- Eine eindeutige Zuordnungsnummer (*id*),
- die Startzeit der Messung (*starttime*),
- eine menschenlesbare Beschreibung der Messung (*description*) und
- einen Datumsstempel, der Information darüber gibt, wann der Eintrag erstellt wurde (*timestamp*).

Als Randbedingung (*CONSTRAINT*) wird festgelegt, dass über die *id* ein Primärschlüssel (*PRIMARY KEY*) erstellt wird, was datenbankintern zur Folge hat, dass auf die *id* besondere indizierende Verfahren verwendet werden, um in einer Menge aus vielen Einträgen anhand der *id* sehr zeiteffektiv auf den gewünschten Eintrag zugreifen zu können. Eine weitere Folge der Ernennung der *id* zum Primärschlüssel ist die Forderung nach der Eindeutigkeit dieses Eintrages. Mehrfache Eintragungen unter der selben *id* sind nicht zulässig, die *id* ist eindeutig definiert. Die *id* wird dabei durch eine Integer-Zahl definiert, welche,

veranlasst durch die Option *serial*, automatisch vom Datenbanksystem erhöht wird, wenn ein neuer Eintrag gemacht wird.

Voller Zugriff auf diese Tabelle wird der Rolle *qcm_li_adm* gewährt, eingeschränkter Zugriff der Rolle *qcm_li_rw*. Diese Rolle darf nur Einträge auswählen und lesen (*SELECT*), additiv Einträge machen (*INSERT*), Einträge aktualisieren (*UPDATE*) und Einträge löschen (*DELETE*). Administrative Vorgänge wie Änderungen an der Tabellenstruktur, usw. sind der Rolle *qcm_li_adm* vorbehalten.

Listing B.2: Tabelle zur Speicherung allgemeiner Daten eines Messvorganges.

```
CREATE TABLE qcm_meas
(
  id serial NOT NULL,
  starttime double precision,
  description text,
  dbtimestamp timestamp without time zone DEFAULT now(),
  CONSTRAINT qcm_meas_pkey PRIMARY KEY (id)
)
WITH (OIDS=FALSE);
ALTER TABLE qcm_meas OWNER TO qcm_li_adm;
GRANT ALL ON TABLE qcm_meas TO qcm_li_adm;
GRANT SELECT, UPDATE, INSERT, DELETE ON TABLE qcm_meas TO
  qcm_g_rw;
```

Die Tabelle *qcm_data* dient zur Speicherung aller Messdaten eines Eintrags in der Tabelle *qcm_meas*, vgl. Listing B.3. Sie enthält daher folgende Einträge:

- Eine eindeutige Zuordnungsnummer (*id*),
- eine zweite eindeutige Zuordnungsnummer (*idf*),
- die relative Messzeit seit Beginn der Messung (*reltime*),
- die Serienresonanzfrequenz ν_s in Hz (*fs*),
- die Parallelresonanzfrequenz ν_p in Hz (*fp*),
- eine Angabe über den Fitfehler (*chiquad*),
- die Magnitudeninformation an der Serienresonanz in V (*ms*) und
- die Magnitudeninformation an der Parallelresonanz in V (*mp*).

Die Definition des Primärschlüssels erfolgt analog zur obigen Tabelle.

Als Erweiterung wird eine Löschweitergabe (*ON DELETE CASCADE*) über den Fremdschlüssel (*FOREIGN KEY*) *idf* eingeführt, der auf den Primärschlüssel der Tabelle *qcm_meas* verweist. Wird in der Tabelle *qcm_meas* eine Messung gelöscht, würden eventuelle Messwertescharen in der Tabelle *qcm_meas*

als Datenmüll verweilen und unnötig Speicherplatz benötigen. Damit dem Benutzer das explizite Löschen der Daten in der Tabelle *qcm_data* erspart bleibt, wird diese Bedingung eingeführt.

Die Rechtevergabe erfolgt analog zu der Tabelle *qcm_meas*.

Listing B.3: Tabelle zur Speicherung der ausgewerteten Daten.

```
CREATE TABLE qcm_data
(
    id serial NOT NULL,
    idf integer,
    reltime double precision,
    fs double precision,
    fp double precision,
    chiquad real,
    ms real,
    mp real,
    CONSTRAINT qcm_data_pkey PRIMARY KEY (id),
    CONSTRAINT qcm_data_idf_fkey FOREIGN KEY (idf)
        REFERENCES qcm_meas (id) MATCH SIMPLE
        ON UPDATE NO ACTION ON DELETE CASCADE
)
WITH (OIDS=FALSE);
ALTER TABLE qcm_data OWNER TO qcm_li_adm;
GRANT ALL ON TABLE qcm_data TO qcm_li_adm;
GRANT SELECT, UPDATE, INSERT, DELETE ON TABLE qcm_data TO
    qcm_g_rw;
```

Die Tabelle *qcm_spectrum* (siehe Listing B.4) dient zur Speicherung der Daten eines kompletten Spektrums zu einem Eintrag in der Tabelle *qcm_data*. Sie enthält daher folgende Einträge:

- Eine eindeutige Zuordnungsnummer (*id*),
- eine zweite eindeutige Zuordnungsnummer (*idf*),
- die Frequenz eines Messpunktes im Spektrum in Hz (*freq*) und
- die zugehörige Amplitude des Messsignals in V (*ampl*).

Die Definition des Primärschlüssels, die Löschweitergabe über den Fremdschlüssel und die Rechtevergabe erfolgen analog zu den obigen Tabellen.

Listing B.4: Tabelle zur Speicherung der Spektrendaten.

```
CREATE TABLE qcm_spectrum
(
    id bigserial NOT NULL,
    idf integer,
    freq double precision,
    ampl double precision,
```

```
CONSTRAINT qcm_spectrum_pkey PRIMARY KEY (id),
CONSTRAINT qcm_spectrum_idf_fkey FOREIGN KEY (idf)
REFERENCES qcm_data (id) MATCH SIMPLE
ON UPDATE NO ACTION ON DELETE CASCADE
)
WITH (OIDS=FALSE);
ALTER TABLE qcm_spectrum OWNER TO qcm_li_adm;
GRANT ALL ON TABLE qcm_spectrum TO qcm_li_adm;
GRANT SELECT, UPDATE, INSERT, DELETE ON TABLE qcm_spectrum TO
qcm_g_rw;
```


C Anhang - Zertifizierung QCM

Um die vollendete Quarzmikrowaage Kooperationspartnern zur Verfügung zu stellen und schlussendlich veräußern zu dürfen, wird nach geltendem europäischen Recht eine Konformitätserklärung in Form einer CE-Erklärung benötigt, um die Produktsicherheit unter gewissen Gesichtspunkten gewährleisten zu können. Dazu wurden an den Fachhochschulen Regensburg und Mittweida folgende Tests durchgeführt:

C.1 Emissionsprüfungen

Die Emissionsprüfungen werden nach den Richtlinien der europäischen Norm EN 61000-6-3:2001 “Wohnbereich” durchgeführt. Dabei werden elektromagnetische Emissionen sowohl leitungsgebunden als auch feldgebunden erfasst, um sicherzustellen, dass sowohl über die Stromversorgung als auch über die Funkstrecke keine störenden elektromagnetischen Abstrahlungen erfolgen. Die Grenzwerte sind in der Richtlinie EN 55022:2003 definiert.

Für die feldgebundenen Emissionsprüfungen wird die Quarzmikrowaage in einem metallisch abgeschirmten Raum auf einen drehbaren Holztisch gestellt und durch Ausmessen einer Grundlinie in Wasser in einen aktiven Betriebszustand versetzt. Im Abstand von etwa drei Metern erfasst eine Antenne mit horizontaler oder vertikaler Polarisationsrichtung die elektromagnetischen Emissionen. Diese werden von dem EMI¹ Testempfänger ESIB 7 der Firma Rhode und Schwarz (München) spektral erfasst.

Abbildung C.1 zeigt das feldgebundene Emissionsspektrum der Quarzmikrowaage, aufsummiert über alle Winkel- und Antennenpositionen.

An ausgewählten Peaks wird die Messung an der Winkel- und Antennenposition des größten Messsignals mit erhöhter Integrationszeit (1 s) wiederholt. Diese

¹englisch: Electromagnetic Interference

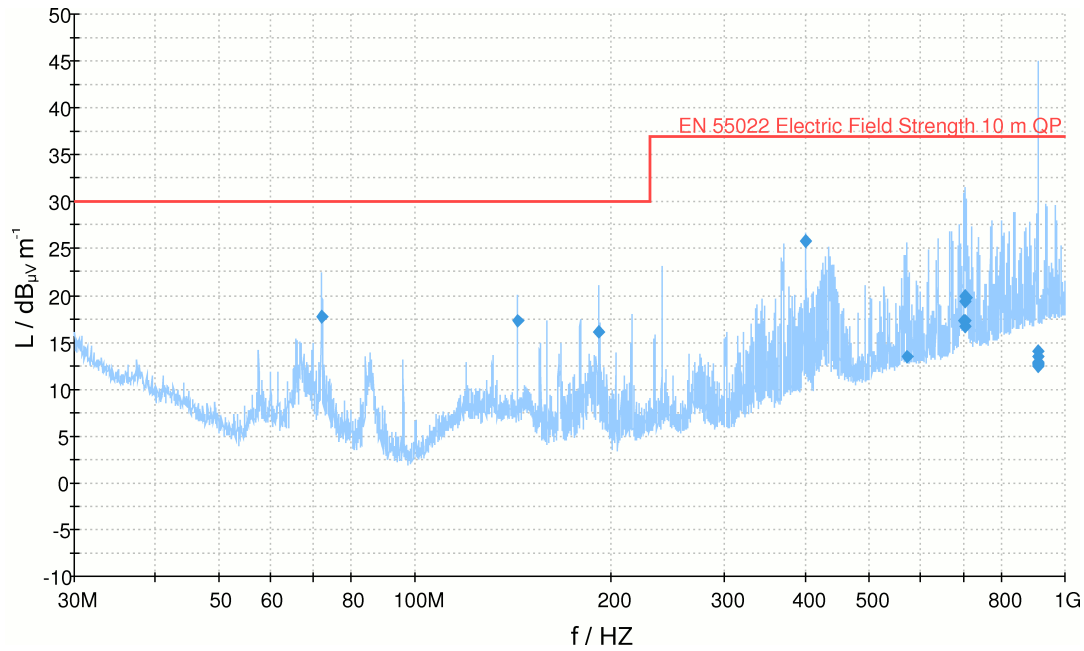


Abbildung C.1: Feldgebundene Störaussendungen der Quarzmikrowaage.

Punkte sind als Rauten in der Abbildung C.1 dargestellt. Die abgestrahlte Störleistung liegt dabei immer weit unter den geforderten Grenzwerten von 30 bzw. 37 dB_{µV} m⁻¹.

Tabelle C.1 schlüsselt einzelne Emissionspeaks näher auf.

f / MHz	Peak / dB _{µV} m ⁻¹	Drehtischposition / °	Polarisation
72,0	17,8	224	v
144,0	17,3	270	h
191,95	16,2	270	h
400,0	25,8	265	h

Tabelle C.1: Feldgebundene Störaussendungen der Quarzmikrowaage, präzise vermessene Peaks.

Diese Ergebnisse beweisen, dass die im Gerät vorkommenden Frequenzen, besonders die 80 MHz des primären Quarzoszillators, einschließlich seiner Overtöne, wirksam abgeschirmt werden können. Gerade ein Peak, der mit dieser Frequenz in Verbindung gebracht werden kann, kann mit einer verschwindend geringen Leistung von 25,8 dB_{µV} m⁻¹ bei 400 MHz (5-80 MHz) ausgemacht werden. Die Ansammlung von Störpeaks bei etwa 900 MHz sind auf ein Telefonat mit einem Mobilfunktelefon in der Nähe des Messgerätes zurückzuführen.

Die leitungsgebundenen Störausstrahlungen werden in einem separaten Messaufbau vermessen. Dabei wird das Netzteil der Quarzmikrowaage an eine Netznachbildung angeschlossen. Die auf das nachgebildete Netz zurückgestrahlten Störungen werden von einem weiteren Testempfänger der Firma Rhode und Schwarz im Bereich von 0,15 Hz bis 30 MHz vermessen. Die vermessenen Peaks kommen erwartungsgemäß deutlich unter den geforderten Grenzwerten, also unter 50 bzw. 60 dB_{µV} zu liegen, siehe Abbildung C.2.

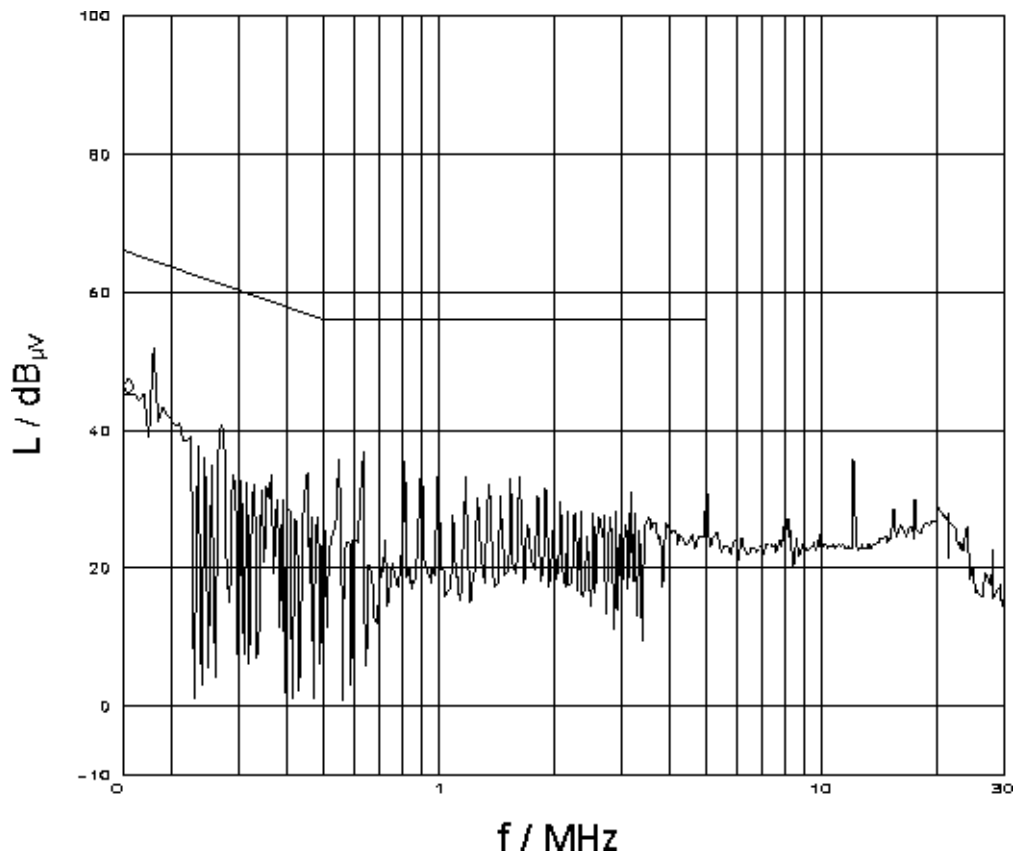


Abbildung C.2: Störaussendung auf der Netzleitung.

C.2 Immunitätsprüfungen

Die Immunität gegenüber äußeren Störeinflüssen wird gemäß der europäischen Richtlinie EN 61000-6-2:2001 "Industriebereich" durchgeführt.

Der Test zur Beständigkeit gegenüber Entladung statischer Energie (ESD²-Test), im Alltag als Blitz beim Berühren metallischer Bauteile oftmals zu be-

²englisch: electrostatic discharge

obachten, wird gemäß EN 61000-4-2:1995 mit den Erweiterungen A1:1998 und A2:2001 durchgeführt. Mittels eines Hochspannungsgenerators mit Speicherkondensator werden zehn Hochspannungsentladungen mit 8 kV in kurzer Folge auf alle vom Benutzer berührbaren metallischen Bauteile der Quarzmikrowaage abgegeben, insbesondere auf das Gehäuse, den Spannungsversorgungsschalter und die BNC-Buchse des Quarzanschlusses. Die Erwartung, keine bleibenden Schäden am Gerät verursachen zu können, wurde erfreulicherweise erfüllt.

Um Störungen aufgrund feldgebundener Einstrahlungen ausschließen zu können, wird im Rahmen eines Tests nach EN 61000-4-3:2002 mit der Erweiterung A1:2002 auf die im Betrieb befindliche Quarzmikrowaage ein elektrisches Wechselfeld mit einer Feldstärke von 10 bis 100 V m⁻¹ und einer Frequenz von 30 MHz bis 1 GHz in 2 %-Schritten aufgeprägt. Das Ziel, bei Hochfrequenzeinstrahlungen unkontrollierbare Betriebszustände zu vermeiden, konnte mit Erfolg erreicht werden. Ein Absturz des Messprogramms oder eine Zerstörung der Messelektronik hätten die Folge sein können. Darüberhinaus kommt es während des Testvorganges zu keiner Zeit zu Beeinträchtigungen oder Verfälschungen der Messung der Quarzmikrowaage, was für die gute elektromagnetische Abschirmung der QCM spricht.

Zur Simulation von hochfrequenten Spannungsspitzen in der Stromversorgung wird nach EN 61000-4-4:1995 mit den Erweiterungen A1:2001 und A2:2001 der sogenannte Burst-Test durchgeführt. Dabei wird das Ein- und Ausschaltverhalten von großen induktiven und kapazitiven Lasten und das Prellen von mechanischen Schaltern simuliert, indem auf die Versorgungsleitung der Quarzmikrowaage schnelle Transientenfolgen mit 2 kV Spannungsspitzen und Anstiegszeiten weniger Nanosekunden aufgeprägt werden. Auch dieser Test konnte mit Erfolg abgeschlossen werden.

Zu guter Letzt wird nach der Norm EN 61000-4-11:1994 mit der Erweiterung A1:2001 der vorübergehende Netzausfall simuliert. Bis zu einer Ausfallzeit der Spannungsversorgung von 500 ms kann keine Beeinträchtigung des Betriebes der Quarzmikrowaage festgestellt werden. Dies ist eine Folge der im Hardware-Design großzügig dimensionierten Speicherkondensatoren. Dieser Test wurde auch mit Erfolg bestanden.

D Konformitätserklärung

Als Folge der mit Erfolg bestandenen Emissions- und Immunitäts-Prüfungen kann die Konformität nach geltendem europäischen Recht nach EN 61000-6-3 und EN 61000-6-2 in den derzeit gültigen Fassungen bestätigt werden. Anwendung fanden die Normen EN 55022, EN 61000-4-2, EN 61000-4-3, EN 61000-4-4 und EN 61000-4-11. Zum 1. März 2009 wird diese Quarzmikrowaage mit dem entsprechenden CE-Kennzeichen versehen und kann somit im europäischen Raum innerhalb Kooperationen verliehen und über Dritte vertrieben und veräußert werden.



Regensburg, 28. Februar 2009, Franz Wudy

E Anhang - Analysen und Daten der Phasendiagramme

E.1 NMR

Abbildung E.1 zeigt das ^1H -NMR des sublimierten Biphenyls. Das Singulett bei

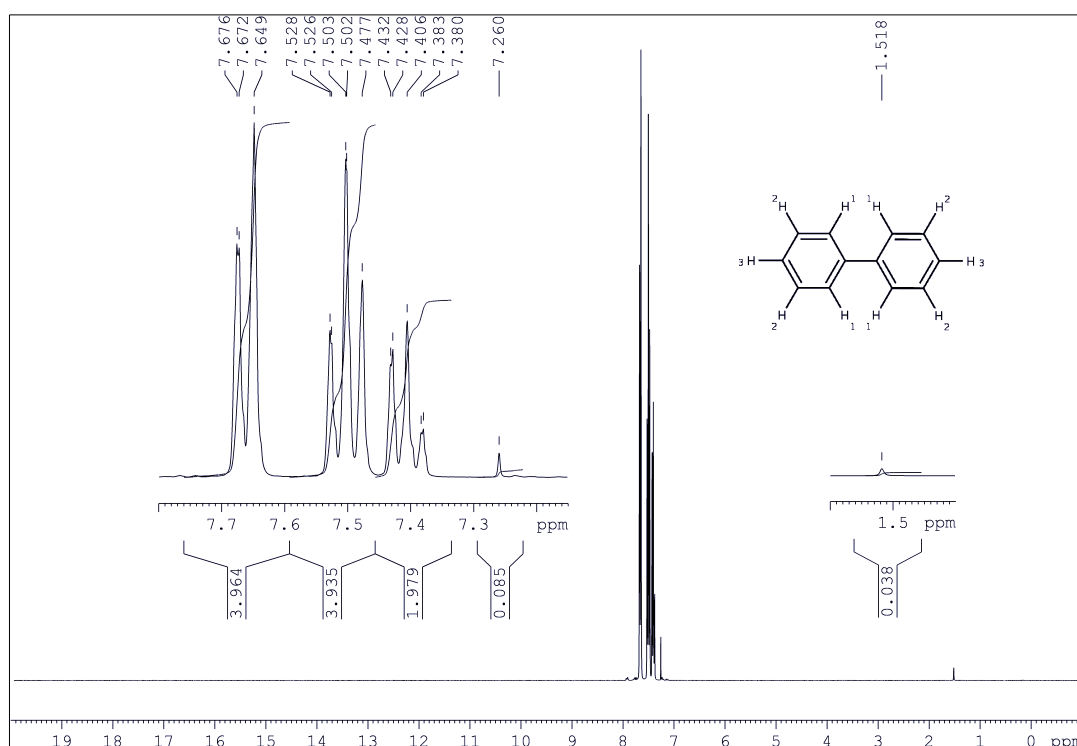


Abbildung E.1: ^1H -NMR des Biphenyls in CDCl_3 .

1,518 ppm ist auf einen leichten Wassergehalt¹, das Singulett bei 7,260 ppm auf das Lösungsmittel (CDCl_3) selbst zurückzuführen [200].

¹Der leichte Wassergehalt wird durch das Lösungsmittel eingeführt. Auf eine Wassergehaltbestimmung per Titration nach Karl und Fischer wird verzichtet, da die Proben anschließend bei Raumtemperatur abgewogen und vermessen werden.

Der insgesamt aromatische Charakter ist eindeutig am Auftreten der Peaks im Bereich zwischen 7 und 8 ppm zu erkennen. Aufgrund der weitreichenden Kopplungen in den aromatischen Systemen ist ein eindeutiges Kopplungsmuster nicht zuordbar, Multipllett-Charakter ist zu erkennen. Dabei dürfte das Multipllett um 7,41 ppm mit einer Peakverbreiterung um 7,38 ppm den endständigen Wasserstoffatomen (Mapping 3 in Abbildung E.1) zuzuordnen sein. Das Multipllett um 7,67 ppm dürfte den Wasserstoffatomen mit Mapping 1 zuzuordnen sein, da das Feld der Elektronen des benachbarten aromatischen Ringes entkoppelnd wirkt und somit eine Tieffeldverschiebung nach sich zieht. Folglich ist das Multipllett um 7,50 ppm den Wasserstoffatomen mit dem Mapping 2 zuzuordnen.

Diese Zuordnungen werden bei Betrachtung der Integralverhältnisse bestätigt. Das Verhältnis beträgt dabei 4:4:2. Untersuchungen von Yanagisawa et. al. [201] bestätigen diese Auswertung. Insgesamt darf daher davon ausgegangen werden, dass das Biphenyl NMR-rein ist und für die Phasendiagramme eingesetzt werden kann. Die gewonnenen Daten stimmen mit denen der Referenzdatenbank SDBS [202] überein. Zersetzungsreaktionen durch das Sublimieren können ausgeschlossen werden.

Abbildung E.2 zeigt das ^1H -NMR des sublimierten Naphthalens. Der Peak bei

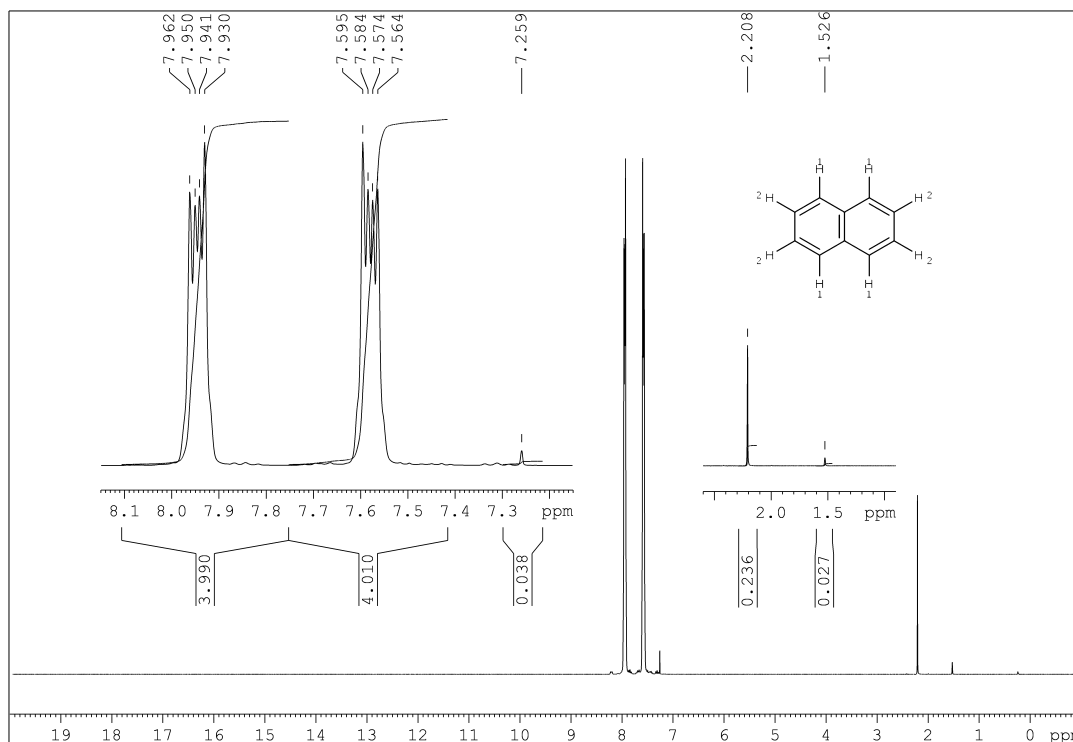


Abbildung E.2: ^1H -NMR des Naphthalens in CDCl_3 .

1,526 ppm ist wie zuvor schon auf Wasser, der Peak bei 2,206 ppm ist auf Aceton-Reste aus der Reinigung der NMR-Röhrchen zurückzuführen [200]. Auch hier stören beide Substanzen nicht weiter. Der Peak bei 7,259 ppm ist auch hier wieder eindeutig dem Lösungsmittel zuzuordnen.

Generell aromatisches Verhalten ist auch beim Naphthalen zu erkennen, zwei Multipletts treten auf, eines bei 7,57 ppm, das den Wasserstoffatomen mit dem Mapping 2 zuzuordnen ist, das Multiplett bei 7,8 ppm dürfte den H-Atomen mit dem Mapping 1 zuzuordnen sein, die Elektronendichte des jeweilig benachbarten Phenylrestes wirkt entschirmend und somit tieffeldverschiebend. Das Integralverhältnis 4:4 bestätigt diese Annahmen. Das Naphthalen darf als NMR-rein betrachtet werden, offenbar sind auch hier keine Zersetzungsreaktionen durch das Sublimieren aufgetreten. Die gewonnenen Daten stimmen mit denen der Referenzdatenbank SDBS [202] überein.

In Abbildung E.3 ist das ^1H -NMR des Benzophenons dargestellt.

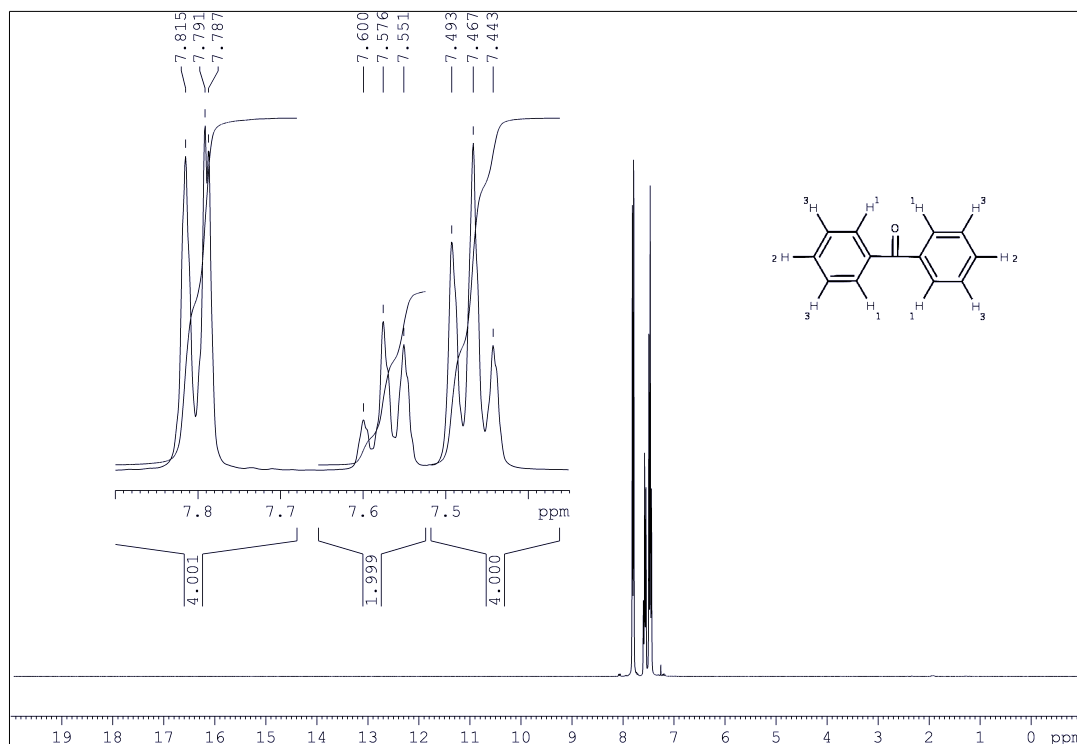


Abbildung E.3: ^1H -NMR des Benzophenons in CDCl_3 .

Der Peak bei 7,26 ppm ist, wie schon zuvor, eindeutig dem Lösungsmittel CDCl_3 zuzuordnen. Durchweg aromatisches Verhalten lässt Multipletts im Bereich zwischen 7 und 8 ppm auftreten. Das Multiplett um 7,47 ppm ist mit seinem Integral von 4 den Wasserstoffatomen mit Mapping 3 zuzuordnen, das zweite

Multiplett mit Integral 4 ist demnach den Protonen mit dem Mapping 1 zuzuordnen. Die benachbarte Carbonylgruppierung führt lokale Elektronendichte ein, die entschirmend wirkt und eine Tieffeldverschiebung des Multipletts auf 7,791 ppm bewirkt. Die endständigen Protonen mit Mapping 2 sind folglich dem Multiplett um 7,576 ppm zuzuordnen. Auch das Benzophenon kann als NMR-rein betrachtet werden, durch die lange Sublimationszeit sind keine Zersetzungen aufgetreten. Die gewonnenen Daten stimmen mit denen der Referenzdatenbank SDBS [202] überein.

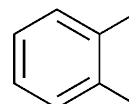
E.2 GC/MS

Um letztendliche Gewissheit über die Reinheit der sublimierten Substanzen zu gewinnen, werden - als Ergänzung zu den Messungen des ^1H -NMR - GC/MS Untersuchungen durchgeführt.

Als Messgerät dient eine Kombination aus GC-Gerät mit nachgeführtem MS-Detektor:

Gaschromatograph (GC):

Gerät	Agilent Technologies 6890N
Säule	Zebron ZB-5ms (Phenomenex, USA) Länge: 15 m Innendurchmesser: 0,25 mm Filmdicke: 0,25 μm apolare Arylen-Seitengruppen
Trärgas	Helium reinst
Temperatur	Gradient: 80 \rightarrow 250 $^{\circ}\text{C}$, 10 $^{\circ}\text{C}$ pro Minute



Massenspektrometer (MS):

Gerät	Finnigan MAT SSQ 710 A
Ionisation	Elektronenstoß (EI)
Energie	70 eV
Detektor	Quadrupol

Abbildungen E.4, E.5 und E.6 zeigen die gewonnenen analytischen Ergebnisse. Biphenyl zeigt über die verwendete Säule eine Retentionszeit von 5,9 Minuten, Naphthalen läuft 3,4 Minuten auf der Säule, Benzophenon 8,8 Minuten. Der

Trend vom sehr wenig polaren Molekül Naphthalen über Biphenyl zum polars-
ten Molekül Benzophenon ist in der Retentionszeit eindeutig zu erkennen.

Bei allen drei Untersuchungen ist nur ein einzelner eindeutiger Summenpeak
ersichtlich. Die Substanzen sind folglich chromatographisch rein.

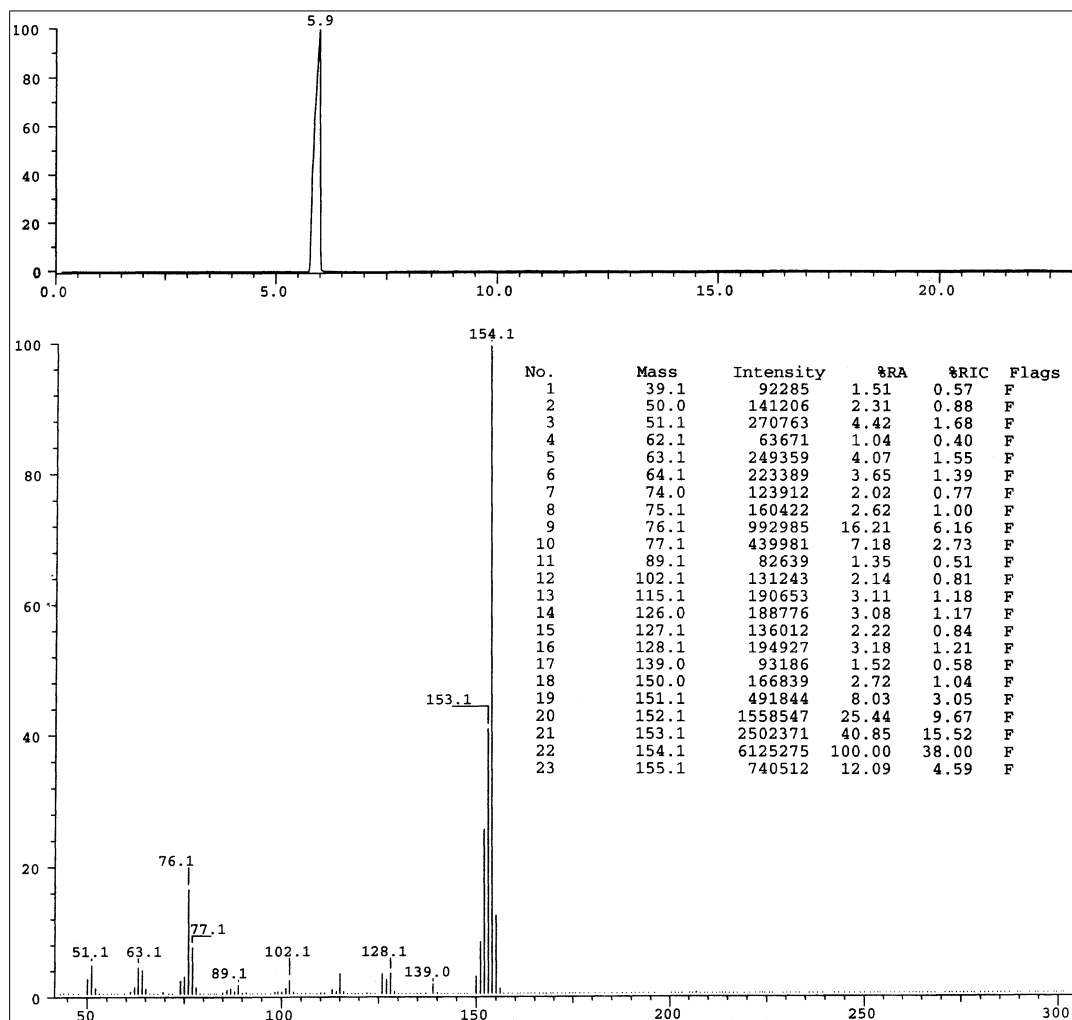


Abbildung E.4: GC/MS Untersuchung von Biphenyl in Acetonitril. Oben: Nor-
miertes Detektorsummensignal aufgetragen gegen die Retenti-
onszeit. Unten: Massenverteilung der Fragmente zur Retenti-
onszeit von 5,9 Minuten, Listung der einzelnen Fragment-Peaks.

Die Fragmentverteilung des Biphenyls in Abbildung E.4 zeigt bei 154,1 a.u.
einen scharfen Peak auf, also das durch Ionisation einfach geladene Biphenyl
mit einer Atommasse von 154,08 a.u. Auf eine Zuordnung der übrigen Ionisi-
onsfragmente wird an dieser Stelle verzichtet.

Die Fragmentverteilung des Naphthalens in Abbildung E.5 zeigt bei 128,0 a.u.
einen scharfen Peak auf, also das durch Ionisation einfach geladene Naphthalen

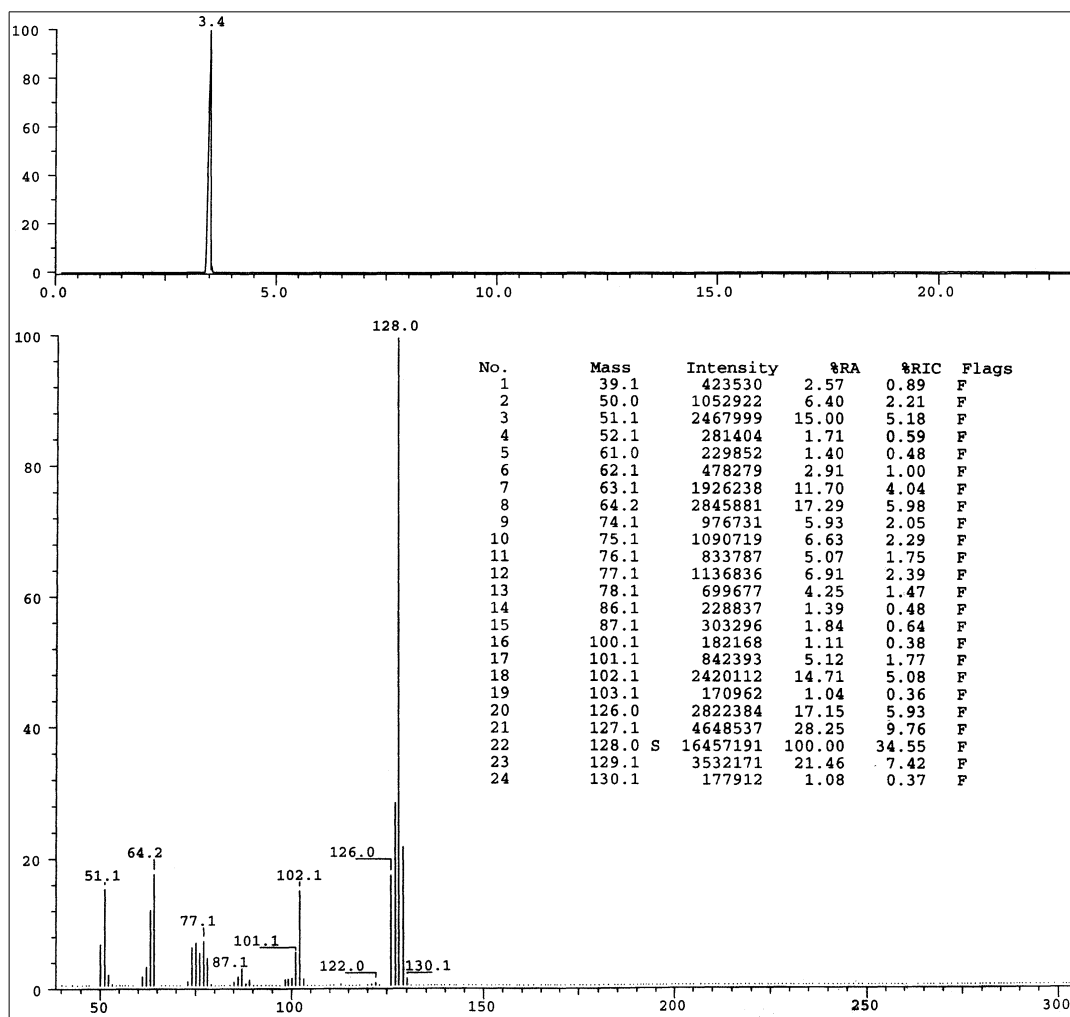


Abbildung E.5: GC/MS Untersuchung von Naphthalen in Acetonitril. Oben: Normiertes Detektorsummensignal aufgetragen gegen die Retentionszeit. Unten: Massenverteilung der Fragmente zur Retentionszeit von 3,4 Minuten, Listung der einzelnen Fragment-Peaks.

mit einer Atommasse von 128,06 a.u. Auf eine Zuordnung der übrigen Fragmente wird an dieser Stelle verzichtet.

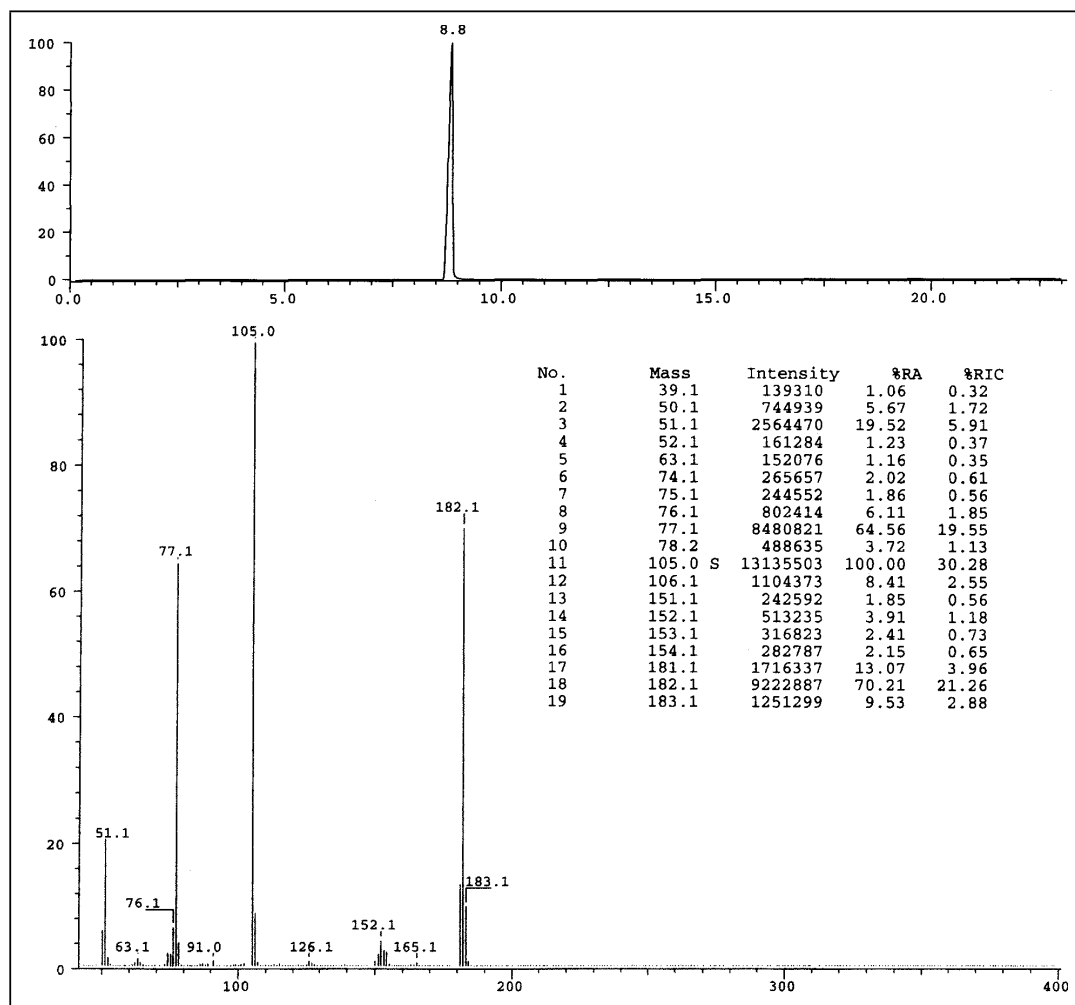


Abbildung E.6: GC/MS Untersuchung von Benzophenon in Acetonitril. Oben: Normiertes Detektorsummensignal aufgetragen gegen die Retentionszeit. Unten: Massenverteilung der Fragmente zur Retentionszeit von 8,8 Minuten, Listung der einzelnen Fragment-Peaks.

Die Fragmentverteilung des Benzophenons in Abbildung E.6 zeigt bei 182,1 a.u. einen scharfen Peak auf, also das durch Ionisation einfach geladene Benzophenon mit einer Atommasse von 182,07 a.u. Der Peak bei 105,0 a.u. wird auf das Fragment PhCO^+ zurückgeführt, das Fragment bei 77,1 a.u. kann dem einfach ionisierten Benzol zugeordnet werden.

E.3 Tabellarische Daten der Phasendiagramme

$x(\text{Biphenyl})$	$\vartheta_{l \rightarrow s}$	ϑ_e
0	$80,00 \pm 0,16$	–
0,125	$71,95 \pm 0,18$	$36,40 \pm 0,37$
0,250	$63,63 \pm 0,06$	$36,20 \pm 0,35$
0,375	$54,18 \pm 0,23$	$36,92 \pm 0,05$
0,500	$41,00 \pm 0,20$	$36,72 \pm 0,18$
0,560	–	$36,73 \pm 0,11$
0,625	$45,92 \pm 0,79$	$36,59 \pm 0,55$
0,700	$52,46 \pm 0,76$	$36,71 \pm 0,11$
0,750	$56,04 \pm 1,03$	$36,13 \pm 0,23$
0,875	$62,90 \pm 0,67$	$35,85 \pm 0,39$
1,000	$68,89 \pm 0,23$	–

Tabelle E.1: Daten des Phasendiagramms Naphthalen/Biphenyl.

$x(\text{Biphenyl})$	$\vartheta_{l \rightarrow s}$	ϑ_e
0	$48,88 \pm 1,22$	–
0,126	$41,99 \pm 0,12$	$18,82 \pm 0,34$
0,186	$38,18 \pm 1,38$	$18,72 \pm 0,84$
0,250	$33,04 \pm 1,04$	$18,73 \pm 0,43$
0,320	$27,27 \pm 0,88$	$17,81 \pm 0,70$
0,375	–	$18,30 \pm 0,32$
0,427	$28,29 \pm 0,21$	$18,13 \pm 0,77$
0,500	$35,94 \pm 0,57$	$18,73 \pm 0,52$
0,625	$44,16 \pm 0,11$	$18,12 \pm 0,33$
0,750	$52,82 \pm 0,08$	$17,52 \pm 0,95$
0,875	$60,97 \pm 0,65$	$18,55 \pm 0,64$
1,000	$68,89 \pm 0,61$	–

Tabelle E.2: Daten des Phasendiagramms Benzophenon/Biphenyl.

$x(\text{Benzophenon})$	$\vartheta_{l \rightarrow s}$	ϑ_e
0	$80,00 \pm 0,16$	–
0,143	$70,96 \pm 0,8$	$42,2 \pm 2,4$
0,286	$60,83 \pm 0,4$	$17,2 \pm 2,1$
0,428	$48,48 \pm 0,5$	–
0,571	$34,21 \pm 0,4$	$17,4 \pm 1,8$
0,714	–	$16,60 \pm 0,8$
0,856	$28,29 \pm 1,4$	–
1,000	$68,89 \pm 1,22$	–

Tabelle E.3: Daten des Phasendiagramms Naphthalen/Benzophenon.